

Università degli Studi di Firenze

DOTTORATO DI RICERCA IN
Scienza e Ingegneria dei Materiali
Ciclo XXV

COORDINATORE Prof. Cristiano Benelli

Sintesi e caratterizzazione di copolimeri
per l'impiego in formulazioni a base acqua

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND22

Dottorando:
Marino Malavolti

Tutore:
Prof. Roberto Bianchini

Co-Tutore:
Prof. Antonella Salvini

Anni 2010/2012

La ricerca svolta nei tre anni di Dottorato di Ricerca è stata sviluppata all'interno di una collaborazione tra il Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" dell'Università di Firenze, responsabile la Prof. Antonella Salvini e la ditta Vinavil S.p.A., stabilimento di Villadossola (VB), che ha finanziato la borsa di studio e indirizzato le ricerche sulle tematiche di maggiore interesse per l'azienda.

Si ringrazia la ditta Vinavil S.p.A., in particolare: Dr. Marco Cerra (Direzione Ricerca & Sviluppo), Dr. Tito Zanetta (Responsabile polimeri), Dr. Claudio Re (Sintesi), Dr. Fabio Chiozza (Responsabile Assistenza Tecnica Adesivi), Dr. Fabrizio Toniolo (Assistenza Tecnica Adesivi), Dr. Fabio Abbà (Responsabile Laboratorio Analisi) per la preziosa collaborazione e per la fornitura di alcuni prodotti.

Un ringraziamento particolare al Dr. Francesco Pignataro (Dipartimento Ricerca e Sviluppo, Gruppo Mapei) che ha reso possibile l'inizio della collaborazione tra l'Azienda e l'Università.

A Livia & Clara

SOMMARIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Abbreviazioni | 11 |
| 1 Introduzione | 13 |
| 1.1 Formulazioni a base acqua | 13 |
| 1.2 Adesivi per il legno | 15 |
| 1.3 Adesivi a base di polivinilacetato | 20 |
| 1.3.1 <i>Il monomero: Vinilacetato</i> | 21 |
| 1.3.2 <i>La polimerizzazione in dispersione</i> | 22 |
| 1.4 Metodi per aumentare le performance di formulazioni di polimeri termoplastici | 25 |
| 1.4.1 <i>Polivinilacetato modificato con NMA</i> | 30 |
| 2 Scopo della tesi | 33 |
| 2.1 Linee di ricerca | 34 |
| 2.1.1 <i>Modifica del polimero base</i> | 35 |
| 2.1.2 <i>Bloccaggio del PVOH</i> | 36 |
| 3 Sintesi e reattività di copolimeri | 41 |
| 3.1 AGE (allil glicidil etere) | 41 |
| 3.1.1 <i>AGE: reattività del gruppo epossidico</i> | 42 |
| 3.1.2 <i>AGE: copolimero con vinilacetato, p(VAM-AGE)</i> | 45 |
| 3.1.3 <i>AGE: copolimero con vinilacetato in dispersione acquosa (VAGE)</i> | 46 |
| 3.1.4 <i>VAGE: reattività del gruppo epossidico</i> | 49 |
| 3.1.4.1 <i>VAGE + acidi forti</i> | 55 |
| 3.1.4.2 <i>VAGE + acidi deboli</i> | 58 |
| 3.1.4.3 <i>VAGE + ADH</i> | 60 |
| 3.1.4.4 <i>Valutazione quantitativa del PVOH solubile in film di VAGE03</i> | 62 |
| 3.1.4.5 <i>VAGE: comportamento allo stoccaggio</i> | 65 |
| 3.2 ipOXA (2-isopropenil-2-ossazolina) | 67 |
| 3.2.1 <i>ipOXA: caratterizzazione dell'omopolimero</i> | 68 |
| 3.2.2 <i>p(ipOXA): reattività con acido acetico</i> | 70 |
| 3.2.3 <i>ipOXA: copolimero con vinilacetato, p(VAM-ipOXA)</i> | 73 |
| 3.2.4 <i>p(VAM-ipOXA): reattività con diacidi</i> | 77 |
| 3.2.5 <i>p(VAM-ipOXA): reattività con K-polymer</i> | 80 |
| 3.3 DAAM (diacetone-acrilammide) | 83 |
| 3.3.1 <i>DAAM: reazione con ADH</i> | 83 |
| 3.3.2 <i>DAAM: copolimero con vinilacetato, p(VAM-DAAM)</i> | 88 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.3 <i>p(VAM-DAAM): reattività con ADH</i> | 92 |
| 3.4 AM (acrilammide) | 93 |
| 3.4.1 <i>AM: copolimero con vinilacetato, p(VAM-AM)</i> | 94 |
| 3.4.2 <i>p(VAM-AM): reattività con AlCl₃</i> | 96 |
| 3.4.3 <i>p(VAM-AM): reattività con Al(OH)₃</i> | 97 |
| 4 Caratterizzazione e analisi di PVOH | 99 |
| 4.1 Determinazione quantitativa del PVOH | 99 |
| 4.1.1 <i>Analisi ¹H-NMR quantitativa per la valutazione del PVOH solubile</i> | 100 |
| 4.1.2 <i>Applicazione del metodo</i> | 101 |
| 4.1.2.1 PVOH + HMDI | 101 |
| 4.1.2.1 PVOH + GABNA | 103 |
| 4.2 Caratterizzazione di PVOH ed EVOH | 105 |
| 4.2.1 <i>Caratterizzazione ¹H-NMR</i> | 106 |
| 4.2.1.1 Rette di taratura | 108 |
| 4.2.1.2 Applicazione delle rette di taratura nell'analisi di miscele | 111 |
| 4.2.2 <i>Caratterizzazione ¹³C-NMR</i> | 113 |
| 5 Conclusioni | 115 |
| 6 Parte sperimentale | 125 |
| 6.1 Materiali | 125 |
| 6.1.1 <i>Solventi</i> | 125 |
| 6.1.2 <i>Reagenti e prodotti</i> | 126 |
| 6.2 Apparecchiature e metodi analitici | 129 |
| 6.2.1 <i>Spettroscopia NMR</i> | 129 |
| 6.2.2 <i>Spettroscopia FT-IR</i> | 129 |
| 6.2.3 <i>Caratterizzazione dei film polimerici</i> | 129 |
| 6.3 Sintesi | 130 |
| 6.3.1 <i>p(VAM): polivinilacetato in solvente</i> | 130 |
| 6.3.2 <i>AGE-OH: 3-(allilossi)-propano-1,2-diolo</i> | 131 |
| 6.3.3 <i>p(VAM-AGE): copolimero vinilacetato-AGE</i> | 132 |
| 6.3.4 <i>VAGE: copolimero tra VAM e AGE in dispersione acquosa</i> | 132 |
| 6.3.5 <i>AGE-ADH: N¹,N⁶-bis(3-(allilossi)-2-idrossipropil)adipoidrazide</i> | 133 |
| 6.3.6 <i>ipOXA: purificazione dell'omopolimero p(ipOXA)</i> | 134 |
| 6.3.7 <i>p(VAM-ipOXA): copolimero vinilacetato-ipOXA</i> | 135 |
| 6.3.8 <i>p(VAM-Ita): copolimero vinilacetato - acido itaconico</i> | 136 |
| 6.3.9 <i>DAAM-ADH: sintesi dell'addotto tra DAAM e ADH</i> | 137 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.10 <i>p(VAM-DAAM): copolimero vinilacetato – diacetone acrilammide</i> | 138 |
| 6.3.11 <i>p(VAM-AM): copolimero vinilacetato – acrilammide</i> | 139 |
| 6.4 Reattività dei copolimeri sintetizzati | 141 |
| 6.4.1 <i>Modifica della formulazione della dispersione VAGE03</i> | 141 |
| 6.4.2 <i>p(VAM-ipOXA): reattività con diacidi</i> | 141 |
| 6.4.3 <i>p(VAM-ipOXA): reattività con K-polymer</i> | 142 |
| 6.4.4 <i>p(VAM-DAAM): reattività con ADH</i> | 142 |
| 6.4.5 <i>p(VAM-AM) con AlCl₃ e con Al(OH)₃</i> | 143 |
| 6.5 Bloccaggio del PVOH | 143 |
| 6.5.1 <i>PVOH con diisocianati</i> | 143 |
| 6.5.2 <i>PVOH con GABNA</i> | 144 |
| 6.5.3 <i>Miscele di PVOH ed EVOH: ExA e ExB</i> | 145 |
| Bibliografia | 147 |

Abbreviazioni

| | |
|----------|---------------------------------------------------------|
| ABCPA | Acido 4,4'-Azobis(4-cianopentanoico) |
| Ac | CH ₃ CO |
| AcOEt | Acetato di etile |
| AcOBu | Acetato di butile |
| AcOH | Acido acetico |
| ADH | Diidrazide adipica |
| AGE | Allil glicidil etere |
| AGE-ADH | N'1,N'6-bis(3-(allilossi)-2-idrossipropil)adipoidrazide |
| AGE-OH | 3-(allilossi)-propano-1,2-diolo |
| AIBN | α,α' -azoisobutirronitrile |
| AM | Acrilammide |
| APT | Attached Proton Test |
| d | Densità |
| DAAM | Diacetone acrilammide |
| DMSO | Dimetilsolfossido |
| EVOH | Etilenvinilalcol |
| FT-IR | Spettroscopia Infrarossa in trasformata di Fourier |
| GABNA | Addotto glutaraldeide metabisolfito di sodio |
| gCOSY | Spettroscopia NMR di correlazione omonucleare |
| gHSQC | Coerenza eteronucleare di singolo quanto |
| HMDI | Esametilendiisocianato |
| ipOXA | 2-isopropenil-2-ossazolina |
| <i>m</i> | meta |
| Me | CH ₃ |
| MeOH | Metanolo |
| NMR | Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare |
| Ph | Fenile |
| PM | Peso molecolare |
| PVAc | Polivinilacetato |
| PVOH | Polivinilalcol |
| R | Residuo alchilico o arilico |

| | |
|-----|-----------------------|
| TMS | Tetrametilsilano |
| VAM | Vinilacetato monomero |
| VC | Vinilcloruro |

Negli spettri FT-IR

| | |
|----|--------------|
| dd | Molto debole |
| d | Debole |
| m | Media |
| f | Forte |
| ff | Molto forte |
| sp | Spalla |

Negli spettri NMR

| | |
|----------|---------------------------|
| δ | Chemical shift |
| ppm | Parti per milione |
| J | Costante di accoppiamento |
| s | Singoletto |
| d | Doppietto |
| dd | Doppietto di doppietti |
| m | Multipletto |

1 Introduzione

1.1 Formulazioni a base acqua

Nella definizione di formulazioni a base acqua sono compresi tutti quei prodotti come vernici, adesivi, inchiostri, ecc. costituiti da una resina polimerica in dispersione oppure in emulsione acquosa. L'utilizzo di questo tipo di prodotti va incontro sia ad esigenze ambientali sia ad una maggiore sicurezza negli ambienti di lavoro. Infatti l'utilizzo dell'acqua come solvente o mezzo disperdente comporta un notevole miglioramento negli standard di sicurezza del prodotto in fase di sintesi, di stoccaggio e di messa in opera. Notevoli inoltre sono anche i vantaggi economici: la riduzione dell'impiego di solventi organici consente infatti un notevole risparmio economico connesso in parte al costo della materia prima stessa, ma soprattutto ai minori problemi di abbattimento delle emissioni.

La sostituzione dei solventi organici con l'acqua introduce notevoli variazioni sulle modalità operative. La formulazione a base acqua richiede infatti particolari tecnologie di sintesi nella fase di produzione, modifica le problematiche legate al trasporto e allo stoccaggio del prodotto finito e necessita di opportune metodologie di applicazione.

Le formulazioni a base acqua di sostanze filmogene sono utilizzabili in settori applicativi diversi. Infatti le sostanze filmogene sono in grado di formare sottili strati di rivestimento solido, per coprire ampie superfici. Le applicazioni vanno quindi dalla protezione delle superfici nei confronti di agenti atmosferici aggressivi (vernici, smalti), all'impermeabilizzazione (sigillanti), fino all'incollaggio di superfici (adesivi).

I costituenti principali di una dispersione polimerica a base acqua sono:

- La resina polimerica
- Il colloide protettore
- L'acqua

Il polimero è il costituente principale della dispersione e ne determina le caratteristiche chimiche e fisiche principali. Generalmente esso non è solubile in acqua, ma viene fatto crescere all'interno del mezzo

disperdente grazie all'utilizzo del colloide protettore (un polimero solubile, un tensioattivo o un oligomero), una sostanza affine ad entrambe le fasi, che permette la crescita controllata di piccole sfere di polimero e le mantiene in dispersione. A seconda del tipo di prodotto che si vuole ottenere sono necessari altri additivi tra i quali si possono individuare:

- I coalescenti (per gli adesivi e le vernici)
- I pigmenti o i coloranti (per le vernici e per gli inchiostri)
- Le cariche (comuni o specifiche per applicazioni particolari)

I coalescenti (generalmente liquidi ad alto punto di ebollizione come il butilcarbitoloacetato, il propilene carbonato, la triacetina, ecc.) hanno il compito di abbassare la temperatura minima di filmazione (TMF) ovvero la temperatura al di sopra della quale le piccole sferette di polimero sono in grado di “fondersi” tra loro per formare un film continuo.

Nelle vernici i pigmenti (generalmente costituiti da ossidi o sali inorganici di metalli di transizione) oltre a determinare l'aspetto cromatico conferiscono al rivestimento buone proprietà di resistenza alla luce solare in quanto hanno il compito di assorbire i raggi UV. Inoltre, in alcuni casi, la presenza di pigmenti influenza anche la resistenza meccanica e quella al graffio.

Le cariche sono dei materiali di origine inorganica che servono generalmente ad abbassare il costo della formulazione aumentando il residuo solido. Tuttavia, per applicazioni specifiche, possono essere aggiunti prodotti che conferiscono particolari caratteristiche tecnologiche alla formulazione come nel caso delle nano-particelle, delle cariche conduttive o dei materiali di rinforzo (fibre di vetro, etc).

Infine nella formulazione acquosa di una sostanza polimerica possono essere aggiunti fungicidi, stabilizzanti del colore, tamponi e infine vari tipi di attivatori che, se portano alla formazione di un reticolo, prendono il nome di crosslinkers. Questi additivi hanno il compito di migliorare le caratteristiche meccaniche, di resistenza chimica/biologica e di aspetto del prodotto finito.

La presenza di diversi additivi, ognuno con un ruolo specifico, può influenzare positivamente o negativamente tutte le altre proprietà chimiche, fisiche e meccaniche del film formato dalla formulazione acquosa ed è pertanto necessario individuare gli additivi migliori considerando le performance del prodotto finale richieste dal mercato.

1.2 Adesivi per il legno

Un adesivo è una sostanza capace di generare un collegamento tra due superfici esercitando interazioni efficaci tra i materiali coinvolti [1]. La stabilità e le caratteristiche meccaniche di un giunto dipendono quindi, a parità di adesivo utilizzato, dal materiale su cui viene applicato.

Da un punto di vista chimico un adesivo è una macromolecola di origine naturale (esempio proteine o polisaccaridi) oppure sintetica (polimeri lineari o reticolati) in grado di stabilire interazioni più o meno forti (legami covalenti, legami ad idrogeno, dipolo-dipolo, forze di London) con se stesso e con le superfici del giunto. La scelta della macromolecola da utilizzare dovrà quindi essere effettuata in base alle caratteristiche chimico-fisiche della superficie da incollare.

Le sostanze utilizzabili come adesivi devono presentare buona coesione ed elevata adesività; per avere tali caratteristiche, devono essere sostanze macromolecolari, cioè composti di elevato peso molecolare costituiti da lunghe catene lineari oppure da strutture reticolate.

L'adesivo in genere si presenta sotto forma di liquido, più o meno viscoso, e deve essere in grado di interagire con la superficie su cui viene distribuito formando un film solido. Infatti gli adesivi sono sostanze dette "filmogene", che, applicate in strato sottile sulle superfici del supporto nella quantità minima necessaria, sono capaci di stabilire una giunzione affidabile tra di esse a seguito di un processo di presa, che avviene grazie alla formazione di una pellicola solida detta appunto film.

Come adesivi possono essere utilizzate numerose sostanze naturali, ad esempio la colla animale, la caseina, l'albumina ed i polisaccaridi, ma attualmente sono disponibili sul mercato numerose sostanze polimeriche di sintesi che hanno trovato applicazioni specifiche, ottenendo risultati migliori rispetto ai prodotti naturali.

Per *adesione* si intende quella forza di attrazione che si instaura tra lo strato di adesivo e l'aderente, cioè a livello della superficie di contatto tra adesivo e legno [2]. Si avrà quindi presenza di interazioni secondarie tra gruppi funzionali contenuti nelle macromolecole costituenti l'adesivo e i componenti principali del legno (cellulosa e lignina). Nelle sostanze macromolecolari le interazioni secondarie, anche se di minor energia rispetto ai legami covalenti, sono

importanti perché numerose. Raramente si verifica la formazione di veri e propri legami covalenti tra adesivo e legno.

Per *coesione* invece si intende la forza di attrazione che si instaura tra molecole della stessa sostanza. Anche in questo caso si potranno avere legami covalenti tra le molecole di adesivo (reazioni di polimerizzazione e di reticolazione) oppure interazioni secondarie intermolecolari tra catene polimeriche

Gli adesivi disponibili in commercio in Italia sono classificati in base alle seguenti quattro proprietà [4]:

- al metodo di indurimento del polimero (adesivi a contatto, termoindurenti, termoplastici in soluzione o dispersione e termofusibili);
- alla natura chimica (adesivi cianoacrilici, poliuretanici, ureici, stirene/acrilici, vinilici, polivinilacetato, epossidici, siliconici, resine poliestere, urea-formaldeide, melammina-formaldeide, fenolo-formaldeide, a base di gomme, colle animali, colle a base di caseina, colle vegetali, amidi);
- al settore industriale di applicazione (adesivi per calzature, cartotecnica ed imballaggio, edilizia, industria degli autoveicoli, industrie diverse, per pavimenti e per stampa, per le lavorazioni del legno);
- ai materiali da incollare (adesivi per fibre, per gomma, per legno, per cemento).

Tra i numerosi adesivi disponibili in commercio quelli utilizzabili per l'incollaggio del legno devono rispondere a caratteristiche fisiche e meccaniche diverse a seconda del modo di impiego, dell'ambiente e delle proprietà che deve avere il giunto.

I prodotti attualmente utilizzati per l'incollaggio del legno sono fondamentalmente resine sintetiche, con proprietà e prestazioni peculiari che ne permettono l'impiego nelle più particolari condizioni, soddisfacendo le molteplici esigenze che si possono manifestare in un settore così vasto come quello della lavorazione del legno e dei suoi derivati. Infatti tale settore spazia in campi di applicazioni ed attività molto estesi, che vanno dalla produzione di mobili a quella di travi ad uso strutturale, comprendendo la produzione di pannelli, di sfogliati, tranciati, fino alla produzione non trascurabile di infissi, parquet e coperture di vario genere. Il bisogno di rispondere a tale varietà di problematiche è stato soddisfatto dalla ricerca attraverso

l'individuazione e l'immissione sul mercato di diversi tipi di adesivi, costituiti da resine e formulazioni che si differenziano per le loro proprietà e quindi per la loro capacità di rispondere adeguatamente a determinate sollecitazioni (meccaniche, fisiche, chimiche e biologiche).

Le prestazioni ottenibili con un adesivo dipendono dalle condizioni in cui il prodotto viene applicato, dalle condizioni che il giunto dovrà sopportare in esercizio, dalla sua durabilità e dalle caratteristiche del legno da incollare [2, 3].

Da un punto di vista applicativo i numerosi adesivi disponibili sul mercato possono essere suddivisi considerando le seguenti proprietà:

- comportamento rispetto alla temperatura;
- comportamento rispetto all'umidità, all'acqua e ai solventi;
- caratteristiche strutturali / non strutturali.

Queste tre proprietà sono determinate dalla struttura chimica dei materiali polimerici contenuti nell'adesivo ma sono fortemente influenzate anche da altri additivi presenti nella formulazione del prodotto commerciale.

Il comportamento rispetto alla temperatura dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche della macromolecola. Gli adesivi per il legno possono essere divisi in termoplastici e termoindurenti.

Le trasformazioni che un adesivo subisce con il riscaldamento sono correlabili con il meccanismo sfruttato per la formazione del giunto. Gli adesivi termoindurenti reagiscono all'aumento della temperatura aumentando il loro grado di reticolazione e diventando più rigidi. La formazione di legami covalenti e di una struttura tridimensionale può essere determinata anche dalla presenza di induritori che favoriscono le reazioni di reticolazione. Il giunto che si forma nello stadio finale della reazione è costituito da un prodotto infusibile e insolubile che rende il processo di presa irreversibile. Fanno parte di questa categoria le resine fenolo-formaldeide e urea-formaldeide (entrambe largamente utilizzate nella produzione di pannelli), le resine epossidiche, uretaniche e cianoacriliche (utilizzate solo per applicazioni speciali) [5].

Negli adesivi termoplastici, al contrario, la temperatura induce sull'adesivo una perdita di coesione e un aumento di flessibilità. In questi prodotti l'azione della temperatura influisce allentando

progressivamente i legami secondari che tengono saldo il giunto e favorendo lo scorrimento tra le catene. Fanno parte di questa classe gli adesivi poliacrilici e polivinilici (entrambi largamente utilizzati), i copolimeri etilene-vinilacetato (EVA), le poliammidi (hot-metls) e le colle naturali. Tra i prodotti naturali si distinguono quelli di origine animale come la caseina o il collagene e quelli di origine vegetale come l'amido o le gomme polisaccaridiche. Se si escludono settori particolari, le resine naturali sono ad oggi quasi totalmente soppiantate dalle resine sintetiche.

Esiste una terza classe di adesivi: gli adesivi elastomerici, che si differenziano da termoplastici e termofondenti come comportamento meccanico. Infatti sono caratterizzati da un giunto collante avente notevoli proprietà elastiche. Di questa classe di composti fanno parte alcune resine poliuretaniche e alcuni prodotti acrilici usati come PSA (pressure sensitive adhesives).

Per quanto riguarda il comportamento con i solventi, gli adesivi termoplastici risultano notevolmente sensibili all'azione dei solventi organici dove sono disperdibili e in alcuni casi completamente solubili. Questo fenomeno può portare all'indebolimento e alla conseguente apertura dei giunti incollati. Gli adesivi termoindurenti, per la loro struttura tridimensionale, sono insolubili nei solventi. Tuttavia anche con i prodotti termoindurenti si osservano effetti di degrado del giunto dovuti all'assorbimento di solventi ed al conseguente rigonfiamento.

Significativo è poi l'effetto che l'umidità o il contatto con l'acqua può determinare sui giunti in presenza di materiali sia termoplastici che termoindurenti determinando la suddivisione tra prodotti per interno o per esterno.

La definizione di adesivo strutturale o non strutturale è fatta in base della resistenza meccanica e termoigrometrica dei giunti che l'adesivo riesce a produrre. Da un punto di vista applicativo a livello europeo esistono dei test standardizzati secondo delle precise normative di riferimento. In base ad esse gli adesivi per il legno sono distinti in due categorie principali: strutturali [6] e non strutturali [7, 8]. Un adesivo strutturale ad esempio sarà utilizzato per incollare materiali truciolati o frammenti di particelle per ottenere un pannello o l'anta di un mobile, che può essere abbellita da una decorazione in rilievo applicata per mezzo di un adesivo non strutturale.

A loro volta all'interno delle due classi esistono delle sottoclassi. In particolare la normativa europea EN 204 del 2001 riguardante la

classificazione di adesivi termoplastici per applicazioni non strutturali divide gli adesivi in 4 classi di durabilità (da D1 a D4) a seconda della resistenza dei giunti all'azione dell'acqua e dell'umidità. Per valutare la resistenza dei giunti, si utilizzano opportuni provini, che vengono incollati e testati secondo le indicazioni della norma EN 205 2003-06[8]. I provini così ottenuti sono sottoposti a cicli di immersione e asciugatura in acqua fredda oppure calda e con tempi variabili. Maggiore è la resistenza, maggiore è la classe di assegnazione.

A livello normativo per gli adesivi termoplastici non strutturali esistono altri due test molto importanti l'EN 14256 del 2007 o “creep test” [9] e l'EN 14257 del 2006 o WATT'91 [10]. Il primo test riguarda la resistenza del giunto allo scorrimento: il provino è posto in trazione sotto un carico costante e viene monitorata nel tempo (giorni) la resistenza del giunto. L'altro test misura la resistenza meccanica di giunti incollati mantenuti ad elevata temperatura.

1.3 Adesivi a base di polivinilacetato

Il polivinilacetato (PVAc) è un polimero termoplastico, incolore, insolubile in acqua, ottenuto dalla poliaddizione del vinilacetato (VAM), generalmente catalizzata da iniziatori radicalici [11]. La reazione di polimerizzazione [12] può essere condotta in solvente organico, oppure in massa (cioè utilizzando come solvente lo stesso vinilacetato). Tuttavia la maggior parte del PVAc viene prodotta per sintesi in dispersione acquosa [13,14]. Le prime sintesi del PVAc risalgono agli anni '20 del secolo scorso: tra le prime applicazioni vi fu l'utilizzo in campo sportivo come resina per le palline da golf [15] e come imballaggio per formaggi [16]. Ad oggi i suoi utilizzi spaziano dall'idropittura per interni agli additivi per l'industria cementizia, dai leganti per carta e plastica al finissaggio per l'industria tessile. Essendo un polimero pressoché atossico è un ottimo materiale da utilizzare anche nell'industria alimentare come copertura per formaggi stagionati ed uno dei pochissimi polimeri utilizzabili come gomma base nella produzione di chewing gum [17]. Tuttavia l'industria degli adesivi per legno e carta è uno dei maggiori campi di utilizzo del polivinilacetato. Inoltre, legato all'impiego come adesivo, è importante sottolineare un'altra importante applicazione del PVAc: è il precursore da cui, industrialmente, si ricava per idrolisi il polivinilalcol (PVOH), polimero a sua volta utilizzato come colloide protettore nella sintesi delle dispersioni di PVAc. In pratica un film di polivinilacetato proviene per il 98% da un solo monomero.

Gli adesivi per legno a base di dispersioni in acqua di PVAc comportano notevoli vantaggi: assenza di solventi organici, basso costo, elevata semplicità di utilizzo, limitata pericolosità.

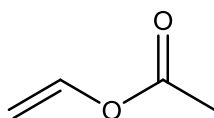
Tuttavia ci sono anche svantaggi che limitano un uso più ampio alle dispersioni di PVAc. Il primo fattore limitante è la resistenza al calore dei giunti formati con tali prodotti. Il PVAc è un polimero termoplastico e varia la sua resistenza meccanica in funzione della temperatura. Per questo è utilizzabile esclusivamente come adesivo non strutturale. In secondo luogo gli adesivi a base di PVAc mostrano una scarsa resistenza sia all'acqua che all'umidità a causa della solubilità in acqua del PVOH, che di fatto limita l'utilizzo dell'adesivo a manufatti per l'arredamento di interni. La presenza di colloidali protettori solubili in acqua come il polivinilalcol, la carbossimetilcellulosa o l'idrossimetilcellulosa, è tuttavia necessaria per mantenere stabile la dispersione acquosa per lunghi periodi, anche più di un anno. La resistenza all'acqua dell'adesivo dipende dal tipo e dalla quantità di colloide protettore utilizzato e può essere

migliorata usando colloidali protettori specifici oppure agendo sulla formulazione.

Sulla base delle normative riportate nel paragrafo 1.2, gli adesivi a base di PVAc in dispersione acquosa, se non opportunamente modificati, possono essere classificati come adesivi non strutturali con classe di durabilità (resistenza all'acqua) D1. Adesivi polivinilici con maggiori performance sono stati introdotti sul mercato a seguito di opportune modifiche della formulazione.

1.3.1 Il monomero: Vinilacetato

Il vinilacetato (Schema 1) è il monomero base per la produzione del polivinilacetato e del polivinilalcol, si tratta di una molecola a basso costo, infiammabile, ma con tossicità molto inferiore rispetto ai monomeri acrilici ed agli omologhi vinilici (vinilcloruro e stirene). Il vinilacetato (VAM) fu scoperto all'inizio del XX secolo [18, 19], ben presto si sviluppò l'interesse per i prodotti di polimerizzazione di questa molecola con la pubblicazione dei primi brevetti per la sintesi del PVAc in massa [20].



Schema 1: Vinilacetato (VAM).

Inizialmente, quando la materia prima per la sintesi dei prodotti organici era il carbone, la produzione industriale di vinilacetato era condotta a partire da acetilene [21]. Successivamente con l'avvio dello sfruttamento massivo del petrolio e con lo sviluppo della petrolchimica è stato messo a punto il processo di sintesi a partire da etilene [22, 23,24] che è risultato più economico. Nel 1999 la produzione mondiale di vinilacetato era di 4 milioni di tonnellate.

Oggi l'utilizzo principale del vinilacetato è come monomero. Le percentuali dei polimeri prodotti variano in funzione della specifica area geografica e a titolo d'esempio nel 2002 la produzione statunitense è stata ripartita come illustrato in Figura 1. La produzione di polivinilacetato e quella di PVOH rappresentano più dell'80% del consumo di vinilacetato, ma considerando anche la produzione di copolimeri con l'etilene (etilene-vinilacetato e etilene-vinilalcol) si raggiunge il 96%. L'1% del vinilacetato è polimerizzato insieme al vinilcloruro. Il restante 3% è destinato ad altri utilizzi.

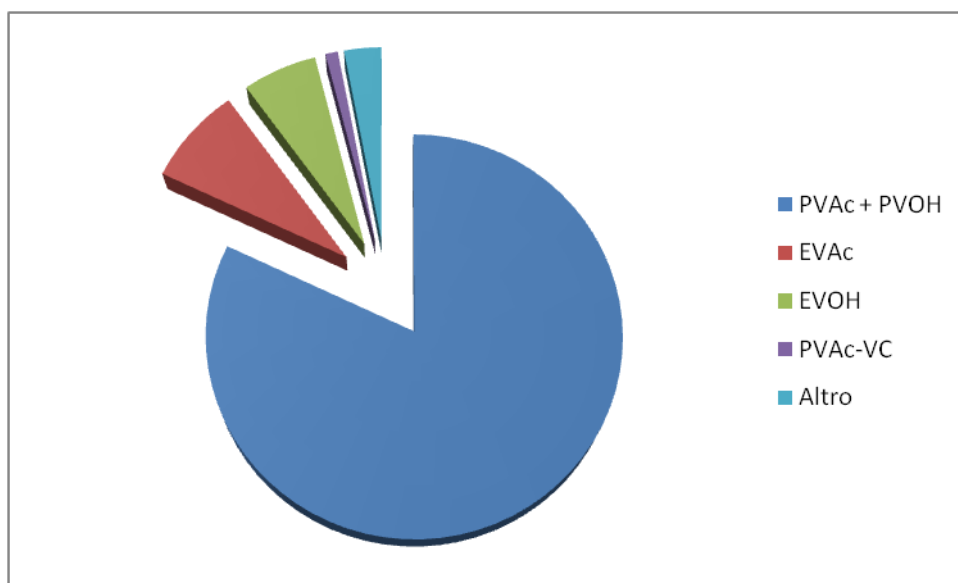


Figura 1: Utilizzo del vinilacetato [USA, 2002].

1.3.2 La polimerizzazione in dispersione

La procedura generale per la polimerizzazione in dispersione [11] del PVAc prevede l'impiego di: monomero, acqua, colloide protettivo e/o tensioattivo, iniziatore radicalico, tampone ed eventualmente un regolatore di peso molecolare. Le dispersioni commerciali contengono circa il 55% in peso di solidi di cui il PVAc costituisce circa il 90-92% (Figura 2).

Il vinilacetato ha solubilità limitata in acqua (2.4g/100g a 20°C), quindi la sintesi del polimero deve essere effettuata sotto forte agitazione e in presenza di colloidali protettori (polivinilalcol, carbossimetilcellulosa) che stabilizzano inizialmente la dispersione di monomero e, dopo la reazione, quella del polimero. Vengono inoltre aggiunti prodotti antischiuma, per rompere un'eventuale eccessiva emulsione.



Figura 2: Dispersione di PVAc.

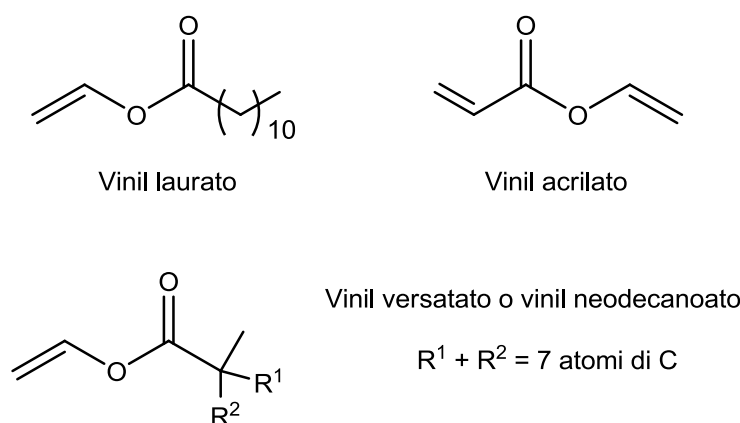
Nella produzione delle dispersioni acquose di PVAc sono utilizzate come additivi differenti combinazioni di tensioattivi e colloidali protettori in quanto la loro natura e quantità influenza la grandezza delle particelle e, di conseguenza la reologia della dispersione e la formazione del film. Inoltre il tipo di agente disperdente influisce su alcune caratteristiche del film polimerico tra cui la presa, l'opacità e la tenacia. Le dispersioni di PVAc possono essere prodotte sia utilizzando un solo tensioattivo (in genere solfati e solfonati anionici), che un solo colloidale protettore, ma nella pratica sono usati entrambi. Tra i colloidali protettori più comunemente usati figurano il polivinilalcol e l'idrossietilcellulosa.

Gli iniziatori usati nella sintesi sono principalmente dei generatori di radicali liberi come l'acqua ossigenata, i persolfati, i perossidi e la combinazione di sistemi redox. La reazione di polimerizzazione viene effettuata in condizioni idonee a favorire la completa conversione del monomero.

L'uso di tamponi per controllare il valore di pH ha lo scopo di prevenire l'idrolisi del VAM che, se avviene durante la sintesi, non comporta soltanto una perdita di conversione, ma l'aldeide acetica (forma tautomerica del vinilalcol) ha l'effetto di bloccare la crescita del polimero (terminatore di catena). Generalmente le dispersioni sono

stabilizzate a pH=4-5 con acetato o fosfati, ma sono utilizzati anche bicarbonati per dispersioni a pH neutro.

In generale, per aumentare le prestazioni delle resine, il vinilacetato può essere copolimerizzato con monomeri la cui natura varia a seconda del risultato che si vuole ottenere. Numerosi sono i comonomeri utilizzati per modificare le caratteristiche dell'omopolimero come ad esempio il vinil laurato, il vinil neodecanoato ed alcuni esteri acrilici. Utilizzando monomeri contenenti due gruppi funzionali reattivi, è possibile creare legami covalenti tra le catene di polimero, formando così un giunto più stabile (es. vinilacrilato) (Schema 2).



Schema 2: Monomeri usati nella copolimerizzazione del vinilacetato.

Il monomero industrialmente più utilizzato insieme al VAM è l'etilene in quanto la sua presenza aumenta la flessibilità del polimero con diminuzione della fragilità del film, inoltre aumenta la compatibilità del polimero con superfici ad elevata idrofobicità. L'aumento di flessibilità permette anche di utilizzare meno plastificanti quali ad esempio dibutilftalato (oggi non più utilizzabile a causa della sua pericolosità) triacetina, propilcarbonato o butilcarbitoloacetato.

1.4 Metodi per aumentare le performance di formulazioni di polimeri termoplastici

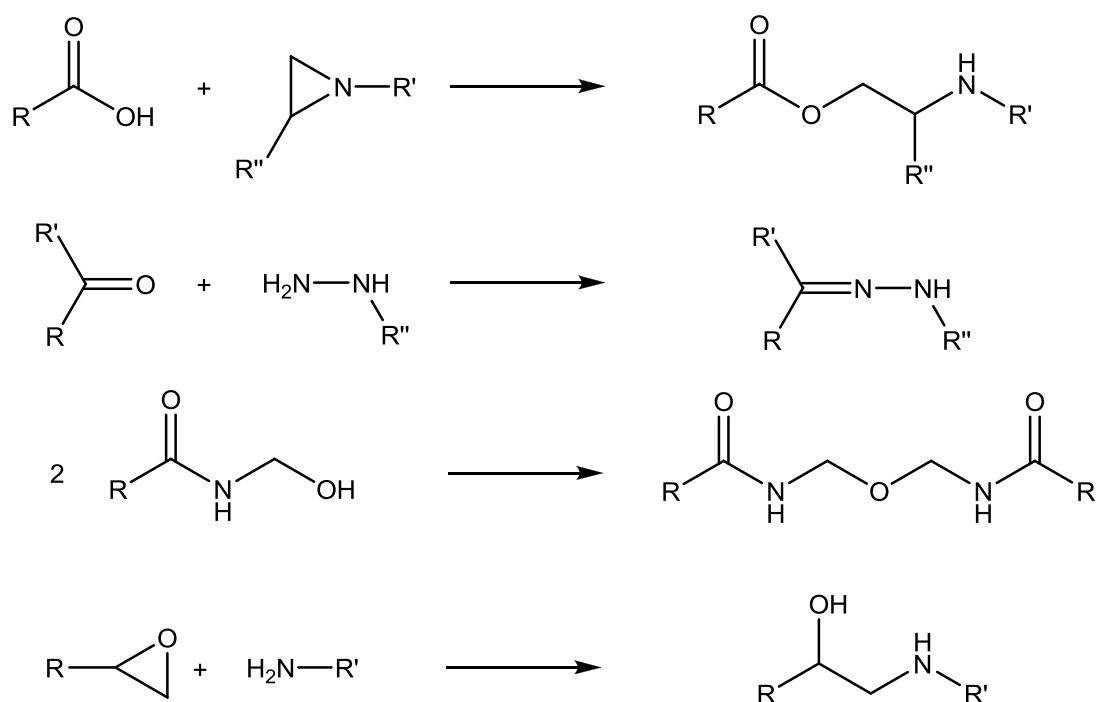
Il miglioramento delle prestazioni di formulazioni di polimeri termoplastici non riguarda soltanto gli adesivi a base di polivinilacetato e numerosi sono gli studi sia accademici sia industriali rivolti alla messa a punto di prodotti con migliori proprietà applicative. Tra queste ricerche molti sono gli esempi rivolti al miglioramento di formulazioni poliacriliche.

Per aumentare le performance di formulazioni a base di polimeri termoplastici, in termini di resistenza meccanica al calore, all'acqua/umidità ed ai solventi organici, la soluzione più soddisfacente è promuovere la reticolazione delle catene all'interno del film polimerico. Nel processo di crosslinking possono essere coinvolte tutte le catene di polimero [25] oppure solo una parte di esse. In quest'ultimo caso la frazione di catene coinvolte deve essere sufficiente a creare una rete capace di intrappolare anche le catene libere [26, 27].

Tillet et al. [28] riportano un'ampia raccolta di strategie che permettono il crosslinking ed il post-crosslinking di polimeri, con sistemi che non richiedono temperature superiori a 150°C né l'utilizzo di radiazioni (raggi X, UV, radiofrequenze). I metodi proposti si basano su reazioni di gruppi funzionali presenti sui polimeri stessi (gruppi acidi o idrossilici), oppure facilmente inseribili (gruppi acetoacetossi, epossidici, metilolici, siliconici), che, sottoposti a blando riscaldamento e/o in presenza di catalizzatori oppure additivi polifunzionali, sono in grado di formare un reticolo che unisce le catene polimeriche. Nello Schema 3 sono riportati esempi relativi alle reazioni tra gruppi acidi e aziridine, chetoni con diidrazidi, self-crosslinking di derivati ammidici, reazioni tra gruppi epossidici e ammine.

Tra le varie reazioni utilizzabili per il crosslinking sono particolarmente interessanti, dal punto di vista applicativo, i sistemi reticolanti reattivi anche a temperatura ambiente. In Tabella 1 sono riportati alcuni sistemi che non richiedono un trattamento termico. Tra questi i più studiati sono sicuramente i derivati acrilammidici perché consentono di legare alla catena polimerica gruppi funzionali che non presentano incompatibilità con la reazione di poliaddizione radicalica del doppio legame acrilico. Nella stessa review sono indicati sistemi che si basano sul blending di polimeri con isocianati o

alcossidi in grado di reticolare tra loro, creando un reticolo tridimensionale che intrappola le catene di polimero.

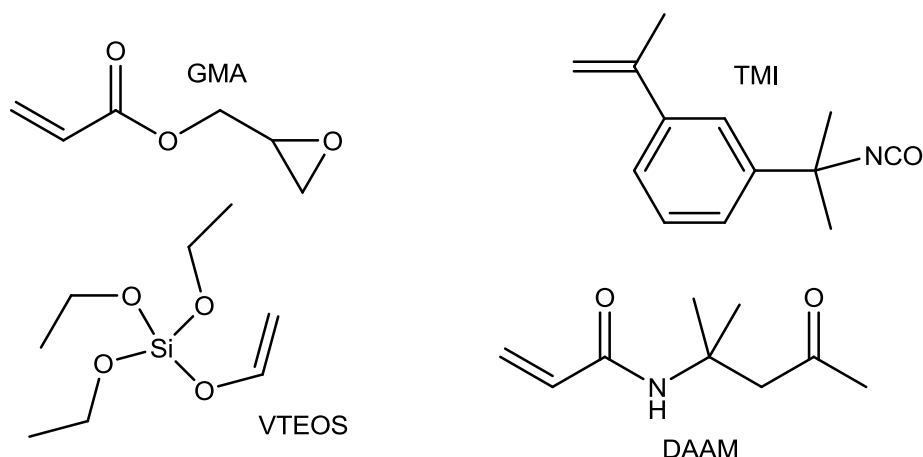


Schema 3: Esempi di reazioni utilizzate per ottenere la reticolazione di polimeri.

Tabella 1: Sistemi reticolanti utilizzabili a temperatura ambiente.

| Gruppo funzionale del polimero | Tipo di additivo |
|--------------------------------|--------------------------------------------|
| Carbossilico | Carbodiimmidi |
| | Aziridine |
| Acetoacetossi | Isocianati |
| | Alcheni attivati |
| | Aldeidi |
| | Ammine |
| Chetonico | Idrazide |
| Epossidico | Ammine |
| Acetali | Attivatore acido |
| Derivati acrilamidici | AlCl ₃ o altro attivatore acido |

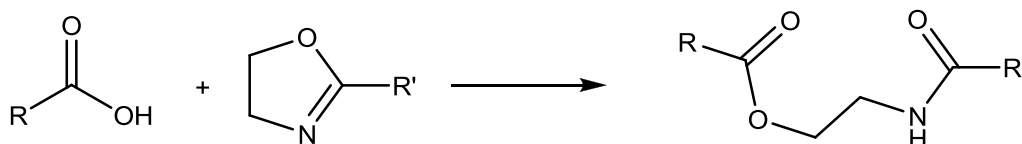
Gli stessi sistemi reattivi possono essere inseriti sulla catena polimerica utilizzando in fase di sintesi monomeri bifunzionali quali il trietossivinilsilano oppure l'*m*-isoprenil- α,α -dimetilbenzil isocianato (Schema 4).



Schema 4: Monomeri bifunzionali. GMA (glicidilmetacrilato), TMI (*m*-isoprenil- α,α -dimetilbenzil isocianato), VTEOS (trietossi-vinil-silano), DAAM (diacetone acrilammide).

Molti dei sistemi sopra riportati sono utilizzabili soltanto come bicomponenti in quanto la reazione di reticolazione è così rapida che i reagenti possono essere mischiati solo in fase di applicazione del prodotto. L'uso di sistemi bicomponenti richiede quindi una tecnologia che può rivelarsi scomoda per applicazioni su larga scala. Tuttavia, se il processo produttivo del manufatto lo permette, è possibile utilizzare formulazioni monocomponente, contenenti i gruppi reattivi in forma protetta, ma che richiedono un'attivazione termica per favorire il processo di reticolazione. Ad esempio utilizzando diisocianati protetti è possibile liberare per riscaldamento la funzione isocianato che a sua volta può reagire con un gruppo alcolico presente sulla catena di polimero (es. PVOH).

In alternativa può essere sfruttata la reazione tra un polimero contenente un gruppo acido ed un altro contenente un anello ossazolinico [29, 30] (Schema 5).



Schema 5: Reazione tra un acido ed un anello ossazolinico.

Tra i metodi proposti non tutti sono idonei per applicazioni di coating e di incollaggio del legno [31]. In particolare, dei vari sistemi descritti come crosslinker, non tutti risultano utilizzabili nelle dispersioni acquose a base di polivinilacetato. Le limitazioni possono essere così riassunte:

- Incompatibilità chimica tra i gruppi reticolanti e l'ambiente acquoso: molti dei reagenti possono infatti dare luogo a reazioni secondarie con l'acqua, che portano alla perdita di attività del reticolante oppure alla reticolazione della formulazione nella fase di stoccaggio.
- Shelf-life^a della formulazione: generalmente le formulazioni a base PVAc sono monocomponente, per cui la presenza del reticolante all'interno del prodotto non deve determinare una trasformazione elevata fino al momento dell'applicazione del prodotto stesso. Questo problema è risolvibile con sistemi bicomponenti e molti prodotti sono venduti per essere addizionati subito prima dell'applicazione (es. formulazioni modificate con poliaziridina PZ-28, dopo l'aggiunta hanno una pot life^b di 16-36 ore) [32].
- Costo e tossicità dell'additivo: le formulazioni a base PVAc sono tra le più economiche sul mercato ed anche tra le più sicure, data la bassa tossicità dell'eventuale vinilacetato residuo (nel processo produttivo la conversione del monomero è completa) e degli altri componenti presenti. L'aggiunta di crosslinkers per aumentare le prestazioni del prodotto (formaldeide, aziridine, isocianati, carbodimmidi), anche se in piccole quantità, può determinare serie limitazioni all'utilizzo delle formulazioni a causa dell'elevata tossicità di alcuni di questi reagenti, oppure aumentare i costi legati al processo produttivo ed all'applicazione del prodotto.

Per migliorare le prestazioni degli adesivi a base di polivinilacetato in dispersione acquosa è necessario ricordare che la sensibilità all'acqua dei giunti formati con queste formulazioni risente notevolmente della presenza del colloide protettore. Qiao et al. [33] hanno confrontato alcuni metodi per migliorare la resistenza all'acqua al calore ed al creep (scorrimento, deformazione del film):

1. Copolimerizzazione del VAM con monomeri che aumentano il grado di idrofobicità della resina (butilacrilato, metilmetacrilato o VeOVA 10^c)

^a Self-life: il tempo di vita della miscela non catalizzata a temperatura ambiente.

^b Pot-life: il tempo di vita della miscela catalizzata a temperatura ambiente.

^c VeOVA 10 o vinilversatato 10: indica una classe di isomeri costituita dagli esteri vinilici di acidi saturi ramificati, costituiti da 10 atomi di carbonio.

2. Derivatizzazione del PVOH attraverso la condensazione con aldeidi o acidi a formare acetali o esteri, oppure formazione di complessi tra il PVOH e metalli di transizione come Zr^{4+} o Al^{3+} .
3. Crosslinking di copolimeri tra VAM + NMA (N-metilol-acrilammide) o VAM + NIBMA (N-isobutylmetilol-acrilammide) oppure terpolimeri tra VAM, acido acrilico e acrilonitrile.
4. Blending di dispersioni di PVAc con resine compatibili (melammina-urea-formaldeide oppure fenolo-resorcinolo-formaldeide) che possono reticolare con il polivinilacetato o il polivinilalcol durante la formazione del film.

Nel lavoro è riportato che il blending con resine MUF (melammina-urea-formaldeide) mostra la migliore resistenza all'acqua nei test standard per l'incollaggio del legno.

In aggiunta a quanto riportato da Quiao et al., per i sistemi che utilizzano copolimeri del vinilacetato con monomeri idrofobizzanti, un importante risultato è stato ottenuto da Ferguson e collaboratori che, utilizzando la tecnologia core/shell hanno sintetizzato dispersioni di particelle aventi un cuore idrofobico di polistirene ed un guscio esterno di PVAc [34]. I prodotti ottenuti in questo modo possiedono una migliore resistenza al creep [35]. Lehman et al. [36] hanno brevettato un PVAc modificato con VeOVA ed NMA capace di superare il test DIN EN 204 e WATT91. Invece Pantke et al. [37] hanno preparato un blending di PVAc e particelle di silice in dispersione acquosa adatto per l'incollaggio ed il rivestimento.

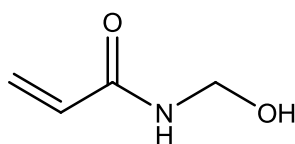
Per quanto riguarda il PVOH, esso è un buon complessante per ioni metallici. Ad esempio la formazione di complessi con l' Al^{3+} è sfruttata per la preparazione di sistemi flocculanti [38, 39]. Wang e Gao [40] riportano dati di spettroscopia FT-IR compatibili con la formazione di legami covalenti tra l'alluminio ed il PVOH. L'utilizzo di nitrati o cloruri di alluminio o zirconio o cromo nelle dispersioni di PVAc aumenta la resistenza all'acqua dei film [2]. Data la tossicità di alcuni metalli, ad esempio il cromo, l'additivo industrialmente più utilizzato è il tricloruro di alluminio.

La reticolazione del PVOH può essere ottenuta anche per crosslinking con dialdeidi protette [41, 42], come il GABNA (addotto tra la glutaraldeide ed il metabisolfito di sodio) o il GLYBNA (addotto glicosale- $NaHSO_3$), in cui la reazione di condensazione tra il gruppo aldeidico e due idrossili del PVOH avviene soltanto dopo

l'allontanamento dell'anidride solforosa per evaporazione durante la filmazione. La reazione è catalizzata da un ambiente acido.

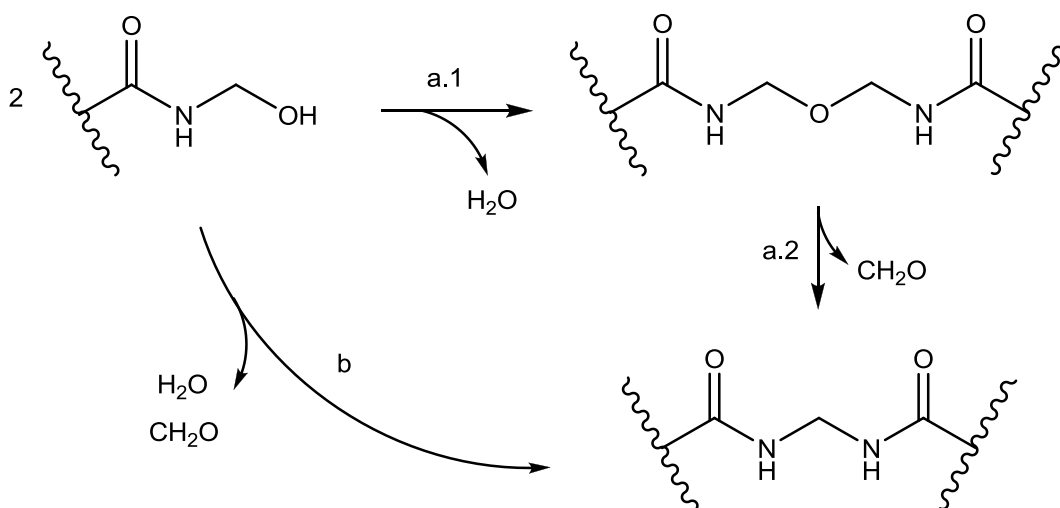
1.4.1 Polivinilacetato modificato con NMA

Tra i monomeri bifunzionali, utilizzabili in abbinamento al VAM per produrre copolimeri in grado di reticolare, l'*N*-metilol-acrilammide (NMA, Schema 6) è sicuramente la molecola attualmente più usata in campo industriale.



Schema 6: *N*-metilol-acrilammide (NMA).

La reticolazione tra le catene di polimero si basa sulla reazione tra gruppi metilolici (Schema 7) che possono condensare per creare ponti metilenetere oppure metilenici. Brown e collaboratori hanno dimostrato come, a seconda della metodologia sintetica applicata per introdurre l'*NMA*, è possibile ottenere dispersioni aventi le funzionalità $\text{CH}_2\text{-OH}$ distribuite casualmente all'interno della particella di polimero oppure concentrate sulla superficie della stessa [43] modulando quindi il grado di reticolazione del film polimerico e, di conseguenza, le prestazioni dell'adesivo [44].



Schema 7: Reticolazione di polimeri contenenti NMA, a.1) formazione del ponte metilenetere; a.2) trasformazione del ponte metilenetere nel ponte metiletere; b) formazione diretta del ponte metiletere.

I primi tentativi per indurre la reticolazione in formulazioni di PVAc risalgono agli anni '60 quando Armour [45] utilizzò un blend di PVAc

e trimetilolfenolo, che successivamente migliorò per aggiunta di un catalizzatore acido a base di Cr^{3+} [46]. L'idea di inserire gruppi reattivi derivanti dalla formaldeide direttamente nella resina è stata sviluppata sempre da Armour all'inizio degli anni '70 [47]. La tecnologia con NMA, oggi ampiamente sviluppata, permette di preparare formulazioni di adesivi con classe di durabilità D3 [7].

Lo svantaggio maggiore di questi adesivi è la liberazione, in fase di reticolazione, di formaldeide che è un composto notoriamente cancerogeno (categoria 2 secondo Regolamento (CE) n. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]). Ad oggi la normativa internazionale, prima tra tutte quella americana [48, 49], impone limiti molto restrittivi riguardo all'emissione di formaldeide da manufatti finiti (intesi come prodotti acquistabili dal cliente finale incollati con adesivi contenenti NMA). L'esigenza di ridurre ulteriormente le quantità accettabili come limite di soglia, fino alla completa eliminazione di emissioni di formaldeide, ha richiesto negli ultimi anni lo sviluppo di nuove ricerche volte ad individuare sistemi alternativi all'uso di NMA.

Per limitare le emissioni di formaldeide sono stati brevettati adesivi contenenti oltre all'NMA anche molecole in grado di reagire con l'eventuale formaldeide libera (ad esempio uree cicliche o composti tra uree ed aldeidi) [50] bloccandola all'interno del film polimerico.

Recentemente è stato pubblicato un brevetto [51] per un'emulsione libera da formaldeide in cui l'NMA è sostituita con l'acrilammide, mantenendo le performance di resistenza delle formulazioni contenenti NMA.

2 Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è l'approfondimento della conoscenza dei metodi utilizzabili per aumentare le performance di formulazioni acquose di polivinilacetato, in particolare per quanto riguarda la resistenza all'acqua ed all'umidità. L'obiettivo finale è quello di individuare nuove soluzioni da proporre per la produzione di formulazioni industriali innovative.

La ricerca condotta nei tre anni del Dottorato è stata svolta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, sotto la supervisione della Prof.ssa Antonella Salvini, in collaborazione con la ditta Vinavil S.p.A., stabilimento di Villadossola (VB), che ha finanziato la borsa di studio e indirizzato le ricerche sulle tematiche di maggiore interesse per l'azienda.

Lo sviluppo di nuove formulazioni di adesivi richiede la valutazione delle performance dei nuovi prodotti ma anche lo studio delle problematiche di impatto ambientale e il rischio di tossicità per gli utilizzatori dei manufatti ottenuti con questi prodotti.

Gli adesivi a base acqua di tipo polivinilico hanno il vantaggio di una limitata o assente emissione di VOC (volatile organic compounds), ma l'esigenza di ottenere migliori prestazioni, come ad esempio quelle richieste dalla classificazione D3, impone l'utilizzo di copolimeri modificati con comonomeri reticolanti. I prodotti diffusi attualmente sul mercato utilizzano molecole responsabili dell'emissione di formaldeide, non solo durante la fase di incollaggio, ma anche dal prodotto finito. A causa dell'elevata tossicità della formaldeide, le emissioni di questa sostanza sono regolamentate da norme sempre più severe e, anche se gli adesivi in oggetto determinano emissioni in quantità limitata, è molto sentita l'esigenza di ricercare comonomeri capaci di dare prestazioni equivalenti senza emissione di formaldeide.

Un obiettivo di questa ricerca è stato quindi lo studio di comonomeri capaci di favorire un processo di crosslinking dopo l'applicazione dell'adesivo, riducendo o eliminando l'emissione di formaldeide o di altri prodotti nocivi.

Un altro aspetto importante che è stato studiato per il miglioramento delle formulazioni poliviniliche, è l'ancoraggio del polivinilalcol all'interno dei giunti riducendone la solubilità in acqua. Questo risultato può essere ottenuto agendo sulla struttura molecolare del colloide protettore oppure attraverso la coordinazione su centri metallici o la reticolazione con diversi agenti di crosslinking. Per

valutare l'efficacia dei diversi sistemi PVOH/crosslinker, un ulteriore obiettivo di questa ricerca è stato la messa a punto di sistemi analitici idonei per la caratterizzazione dei diversi PVOH industriali e per la valutazione del rilascio di PVOH da parte di film polimerici.

2.1 Linee di ricerca

Il miglioramento della resistenza all'acqua, all'umidità e al calore delle formulazioni degli adesivi polivinilici può essere ottenuto seguendo due diverse linee di ricerca:

- modificare il polivinilacetato con opportuni comonomeri
- diminuire la solubilità e/o mobilità del polivinilalcol

In entrambi i casi lo scopo è quello di rendere irreversibile o difficilmente reversibile il giunto.

Questo risultato può essere raggiunto preparando formulazioni che contengano una resina ancora reattiva, capace cioè, in presenza di particolari attivatori o di opportune condizioni ambientali (temperatura, pressione, ossigeno, raggi UV, ecc.) di dare una reazione di reticolazione in una fase successiva all'applicazione del prodotto.

In alternativa è possibile agire direttamente sul polivinilalcol, componente utilizzato nella sintesi come colloide protettore. La sensibilità all'acqua degli adesivi a base di polivinilacetato è determinata proprio dalla presenza del polivinilalcol in formulazione, che a differenza del polivinilacetato è solubile in acqua.

Il PVAc seppure insolubile, può dare deboli interazioni polari con le molecole di acqua fenomeno che può provocare lo scorrimento delle catene con conseguenti tensioni all'interno della linea di colla. Queste interazioni secondarie tra PVAc e l'acqua sono favorite se il PVOH viene solubilizzato, lasciando così delle lacune in cui l'acqua può inserirsi più facilmente. Il risultato di questo tipo di degradazione è il rigonfiamento della linea di colla con conseguente indebolimento ed eventuale rottura del giunto. La riduzione della solubilità del colloide protettore, dopo la filmazione, permette quindi di migliorare la prestazione dell'adesivo polivinilico.

2.1.1 Modifica del polimero base

Per ottenere un polivinilacetato modificato, capace di dare reazione di reticolazione, è necessario scegliere comonomeri opportuni contenenti, oltre al doppio legame $C=C$, altri gruppi funzionali in grado di reagire tra se stessi o con piccole molecole polifunzionali che possono essere aggiunte nella formulazione dopo la sintesi del copolimero.

Nella scelta dei comonomeri e dei sistemi reticolanti devono essere considerati anche i fattori di tossicità ed il costo dei nuovi componenti utilizzati. La tossicità incide infatti sulla sicurezza sia degli operatori, sia del cliente finale che acquista il manufatto. Il costo delle materie prime, invece, influisce sul prezzo finale del prodotto, fattore determinante per la scelta da parte delle aziende utilizzatrici. La scelta del comonomero è stata quindi condotta tenendo presenti le seguenti caratteristiche:

- Presenza di un doppio legame $C=C$ (composti vinilici, allilici, acrilici e metacrilici).
- Presenza di un secondo gruppo funzionale (epossidico, aldeidico, isocianato, ecc.).
- Costo non elevato.
- Bassa tossicità.

In precedenza, presso l'Università di Firenze, il gruppo di ricerca di Salvini, aveva studiato un composto con due doppi legami aventi reattività diversa: l'allilmetacrilato. Tuttavia la scelta di questo monomero non ha permesso di ottenere risultati interessanti in quanto, a causa della reattività simile dei due gruppi reattivi, durante la sintesi in emulsione del copolimero reagivano entrambi i doppi legami, determinando la formazione di grumi.

Tra i comonomeri teoricamente capaci di assolvere i requisiti iniziali, in questo lavoro di ricerca, sono stati studiati :

- L'allil glicidil etere (AGE).
- La 2-isopropenil-ossazolina (ipOXA).
- La diacetoneacrilammide (DAAM).
- L'acrilammide (AM).

Su tutti questi monomeri è stato condotto uno studio di compatibilità reattiva con il vinilacetato (VAM) effettuando le sintesi in solvente. Per il monomero AGE è stata messa a punto anche una metodica per la sintesi in dispersione acquosa.

La sintesi dei copolimeri in solvente è importante in quanto permette di effettuare la completa caratterizzazione dei polivinilacetati modificati senza interferenze degli additivi, indispensabili per la sintesi in fase acquosa.

Per tutti i comonomeri studiati è stata inoltre verificata la reattività del secondo gruppo funzionale sia nel monomero libero, sia nei copolimeri con il VAM. Anche per questa fase della ricerca la sintesi dei copolimeri in solvente permette di studiare l'effetto delle interazioni che alcuni additivi, presenti nelle formulazioni a base acqua, hanno nei confronti dei copolimeri. Ad esempio per il comonomero acrilammide, per il quale esiste già un prodotto commerciale [51] contenente un copolimero VAM-AM, in questa ricerca è stata valutata l'interazione tra il polimero e gli additivi della formulazione.

2.1.2 Bloccaggio del PVOH

Il polivinilalcol (PVOH), è un polimero poliidrossilato ed è la resina sintetica idrosolubile maggiormente prodotta nel mondo [52]. Commercialmente si ottiene dall'idrolisi del polivinilacetato. Fu scoperto negli anni '20 da Haehnel e Herrmann [53] che ne brevettarono la sintesi [54] per saponificazione di una soluzione alcolica di PVAc con potassa. Il polivinilalcol è utilizzato principalmente nel campo del tessile, della carta, degli adesivi, delle fibre, come colloide protettore per polimerizzazione in emulsione acquosa e per la produzione di polivinilbutirrale. Volumi considerevoli sono utilizzati in campo edile come additivi per cementi e nella produzione di imballaggi idrosolubili per prodotti medici ed agricoli. Inoltre è utilizzato nella produzione di cosmetici.

Negli adesivi a base acqua di polivinilacetato, il polivinilalcol ricopre il ruolo di colloide protettore in quanto, grazie alla duplice affinità all'acqua ed al PVAc, permette la formazione di una dispersione stabile di particelle di polimero in acqua. Tuttavia, proprio a causa della sua affinità all'acqua, i film ottenuti da tali dispersioni sono parzialmente solubili e quindi sensibili all'acqua. A causa di questo comportamento e delle proprietà termoplastiche del polivinilacetato,

gli adesivi polivinilici non modificati risultano reversibili. Questa classe di adesivi non può essere quindi utilizzata in tutte quelle applicazioni che richiedono esposizione del manufatto a fonti di calore, all'acqua o all'umidità.

Per modificare la reversibilità termica è ovviamente necessario eliminare la termoplasticità del PVAc con un processo di crosslinking come già discusso nel paragrafo precedente. Per evitare invece che il polivinilalcol causi la reversibilità del giunto in presenza di acqua/umidità sono stati sviluppati diversi metodi, raggruppabili in due categorie:

- Diminuzione dell'affinità all'acqua del PVOH utilizzato.
- Utilizzo di composti reattivi nei confronti del PVOH.

In relazione all'impiego di colloidi protettori con minore affinità all'acqua, è interessante ricordare che sono presenti in commercio polivinilalcoli a diversa solubilità. Il PVOH varia la sua solubilità principalmente in funzione del peso molecolare e del grado di idrolisi [52]. Tuttavia la variazione del PM e del grado di idrolisi può essere effettuata solo entro certi intervalli. Infatti, affinché il PVOH possa essere utilizzato come colloide protettore, il grado di idrolisi deve rispettare i limiti necessari per garantire la solubilità in acqua, mentre il PM non può essere eccessivamente alto perché parallelamente aumenta la viscosità della soluzione. Un altro modo di modificare la solubilità del colloide protettore è quello di sostituire il PVOH con un suo copolimero contenente etilene (EVOH): a parità di grado di idrolisi gli EVOH sono infatti molto meno solubili dei PVOH a temperatura ambiente. Questa classe di polivinilalcoli ha un basso contenuto in etilene (inferiore al 6%) che ne diminuisce la solubilità in acqua fredda. D'altra parte il contenuto in etilene non può essere troppo elevato perché, nell'uso come colloide protettore, è necessario mantenere un'adeguata solubilità in acqua del PVOH. La presenza di questo tipo di copolimero nella formulazione produce un film meno sensibile all'azione dell'acqua.

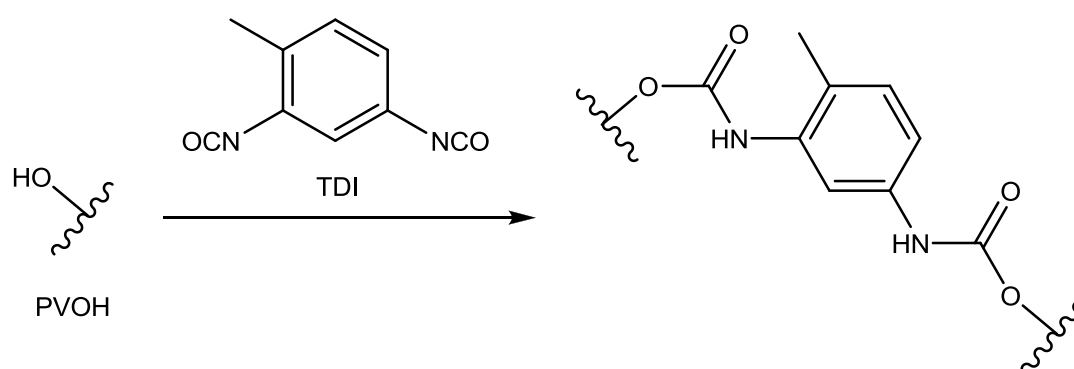
Per studiare l'effetto dei diversi colloidi protettori commerciali o di loro miscele sulle prestazioni delle formulazioni a base acqua, è emersa la necessità di caratterizzare i PVOH o gli EVOH estraibili in acqua e in questa ricerca è stata valutata la possibilità di identificare la composizione del colloide protettore sulla base delle caratteristiche spettroscopiche.

Per quanto riguarda la possibilità di bloccare i polivinilalcoli all'interno di un film di polivinilacetato è possibile individuare due ulteriori strategie: l'impiego di un sistema coordinante oppure l'impiego di un sistema reattivo.

Un modo per bloccare il PVOH nella matrice polimerica è quello di coordinarlo con cationi quali ad esempio Al^{3+} . La capacità di coordinazione del PVOH può infatti essere sfruttata come sistema chelante in presenza di opportuni cationi: in questo modo si riduce la solubilità anche se gli addotti che si formano mostrano una lenta reversibilità.

Una soluzione più efficace è la formazione di legami covalenti tra il PVOH e molecole reticolanti (diisocianati, dialdeidi, ecc.) oppure la formazione di legami tra il PVOH e un polivinilacetato opportunamente modificato. Quest'ultima possibilità rappresenta un traguardo di grande interesse in quanto permetterebbe di unire le due modalità di approccio: modificare il polimero base con molecole in grado di reagire successivamente con il polivinilalcol.

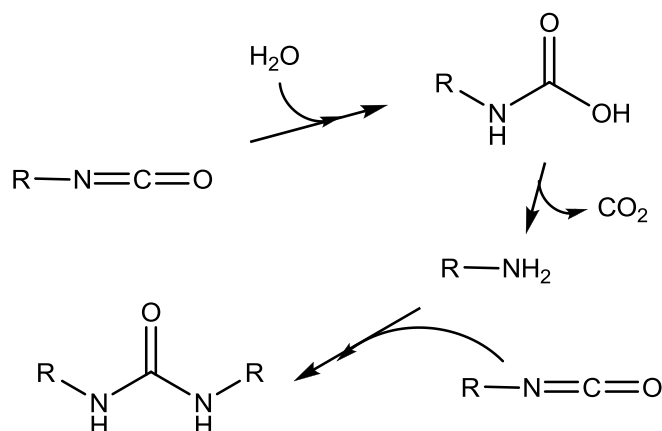
Attualmente uno dei sistemi più sfruttati per la reticolazione del PVOH prevede che, immediatamente prima dell'utilizzo, vengano incorporati alla dispersione di PVAc, dei diisocianati (ad esempio il toluene-2,4-diisocianato, TDI). La reazione avviene tra il reticolante e i gruppi OH delle catene di PVOH, con formazione di gruppi uretanici (Schema 8).



Schema 8: Reticolazione di PVOH con diisocianati.

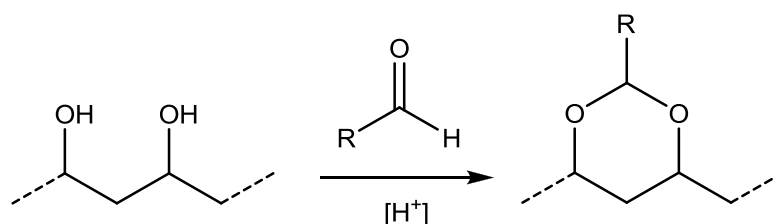
Il maggiore svantaggio di questi prodotti è la pericolosità degli isocianati [55]. Lo stesso TDI presenta tossicità acuta (orale, per contatto con la pelle e per inalazione) ed è un sospetto cancerogeno. Per rendere più agevole e sicuro l'impiego di questi reagenti sono stati studiati oligomeri dotati di minore volatilità e tossicità, contenenti gruppi isocianato liberi o bloccati in modo da stabilizzarli nell'impiego

in dispersioni a base acqua. Infatti l'acqua, anche in tracce, reagisce con il gruppo isocianato in competizione con il PVOH, portando alla formazione di gruppi ureici (Schema 9).



Schema 9: Reazione di isocianati con acqua e formazione di uree.

Un altro sistema reticolante prevede la derivatizzazione dei gruppi ossidrilici con aldeidi, in particolare con glutaraldeide, con formazione di acetali. Infatti il gruppo aldeidico può condensare, in ambiente acido, con due gruppi ossidrilici adiacenti nella catena di PVOH, formando un acetale ciclico a 6 termini (Schema 10). La doppia funzionalità della glutaraldeide permette di ottenere un ponte tra due catene di PVOH [56]. La reazione porta quindi alla formazione di un reticolo tridimensionale che garantisce una minore sensibilità all'acqua da parte del giunto.

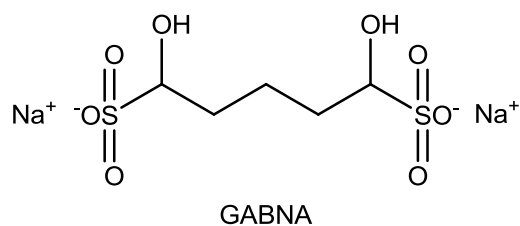


Schema 10: Reazione di aldeidi con PVOH.

A causa dell'elevata reattività, l'aldeide non può essere addizionata alle formulazioni in forma libera, perché determinerebbe un abbassamento della shelf-life del prodotto. Attualmente nelle formulazioni industriali sono utilizzati addotti stabili tra aldeidi ed il metabisolfito di sodio, come il GABNA [41] (Schema 11).

Il GABNA richiede la presenza di un catalizzatore acido per liberare l'aldeide e promuovere la reazione di reticolazione. Diventa quindi fondamentale anche la scelta dell'attivatore, che può essere un acido

protico (acido acetico oppure acido cloridrico) o un acido di Lewis (ad esempio AlCl_3).



Schema 11: GABNA, addotto tra glutaraldeide e metabisolfito di sodio.

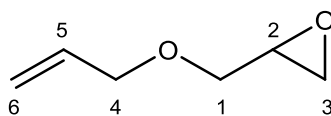
Per valutare la reattività del PVOH con i diversi sistemi reticolanti (diisocianati, dialdeidi, ecc.) risulta necessario individuare anche un protocollo analitico, al fine di quantificare il PVOH che rimane bloccato nel film.

3 Sintesi e reattività di copolimeri

Sono stati sintetizzati i seguenti polimeri: polivinilacetato omopolimero [PVAc]; copolimero vinilacetato – allil glicidil etere [p(VAM-AGE)]; copolimero vinilacetato – acrilammide [p(VAM-AM)]; copolimero vinilacetato – 2-isopropenil-2-ossazolina [p(VAM-ipOXA)]; vinilacetato – diacetoneacrilammide [p(VAM-DAAM)]. I copolimeri sintetizzati sono essenzialmente dei polivinilacetati modificati per la presenza del comonomero in quantità inferiori al 10%.

3.1 AGE (allil glicidil etere)

L'AGE (1-allilossi-2,3-epossipropano) è una molecola contenente due gruppi funzionali reattivi (Schema 12): un doppio legame carbonio carbonio ed un anello epossidico.



AGE

Schema 12: Allil glicidil etere (AGE) o 1-alliossi-2,3-epossipropano.

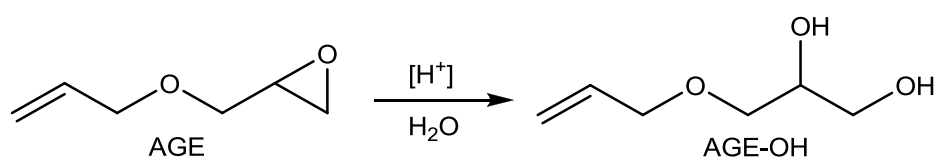
Data la diversa natura e reattività dei due gruppi funzionali, è possibile, scegliendo opportunamente le condizioni di reazione, aprire il doppio legame oppure idrolizzare l'anello epossidico, lasciando inalterato l'altro gruppo funzionale.

La doppia funzionalità permette di utilizzare questa molecola in abbinamento con altri monomeri, per ottenere prodotti reticolabili generalmente utilizzati come bicomponenti. Mediante poliaddizione radicalica sul doppio legame [57, 58, 59, 60] (con vinilacetato, fluoro alcheni, stirene, metilmetacrilato, glicidilmetacrilato, ecc.) si producono generalmente materiali idonei per l'uso come adesivi, film per rivestimenti e pitture, film con reticolazione fotoindotta. Altrimenti, favorendo la reattività del gruppo epossido [61] (con propilene ossido, monomeri acrilici, tetraidrofurano, ecc.) si ottengono elastomeri, gomme vulcanizzabili, pneumatici, suole in gomma, ecc.

3.1.1 AGE: reattività del gruppo epossidico

La stabilità del gruppo epossidico rispetto all'idrolisi è stata studiata per individuare le condizioni entro cui prevenire l'apertura dell'anello epossidico. Queste prove hanno anche permesso di caratterizzare il prodotto di idrolisi per valutarne l'eventuale formazione nel copolimero VAGE.

La reazione di idrolisi del gruppo epossidico (Schema 13) è stata condotta in soluzione acquosa con catalisi acida a pH=2 per aggiunta di acido solforico [vedi 6.3.2]. Data la bassa solubilità dell'AGE in acqua all'inizio si osservano due fasi, mentre col procedere della reazione se ne forma solo una.



Schema 13: Reazione di idrolisi dell'AGE in ambiente acido.

La caratterizzazione del prodotto di reazione è stata eseguita attraverso spettroscopia NMR in acqua deuterata confrontando gli spettri con quelli del composto iniziale. L'apertura dell'eossido provoca lo shift di alcuni segnali caratteristici dell'AGE sia nello spettro ^1H -NMR (Figura 3 e Figura 4) che in quello ^{13}C -NMR (Figura 5 e Figura 6). In particolare con la formazione del prodotto di idrolisi si osserva che:

- Nello spettro ^1H -NMR i segnali relativi ai CH_2 in posizione 1 e 3 (unità glicidile, Schema 12) si sovrappongono formando un unico multipletto a 3.57 ppm
- Nello spettro ^1H -NMR il segnale del CH in posizione 2 (unità glicidile) subisce uno spostamento da 3.40 ppm a 3.87 ppm
- Nello spettro ^{13}C -NMR i segnali relativi ai carboni nelle posizioni 2 e 3 dell'eossido subiscono uno spostamento rispettivamente da 45.1 e 51.6 ppm a 62.8 e 70.9 ppm.

I segnali relativi all'unità allile restano pressoché invariati sia nello spettro ^1H -NMR sia in quello ^{13}C -NMR.

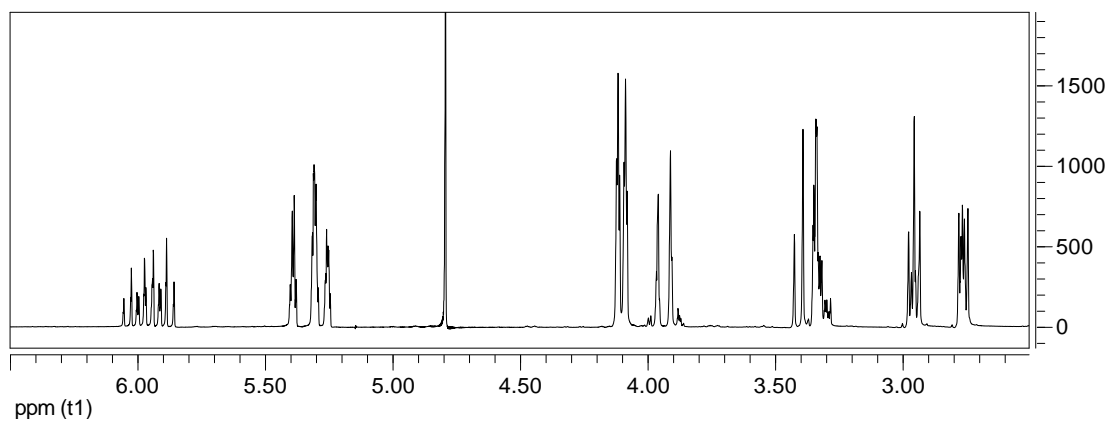


Figura 3: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O dell'allil glicidil etere [AGE].

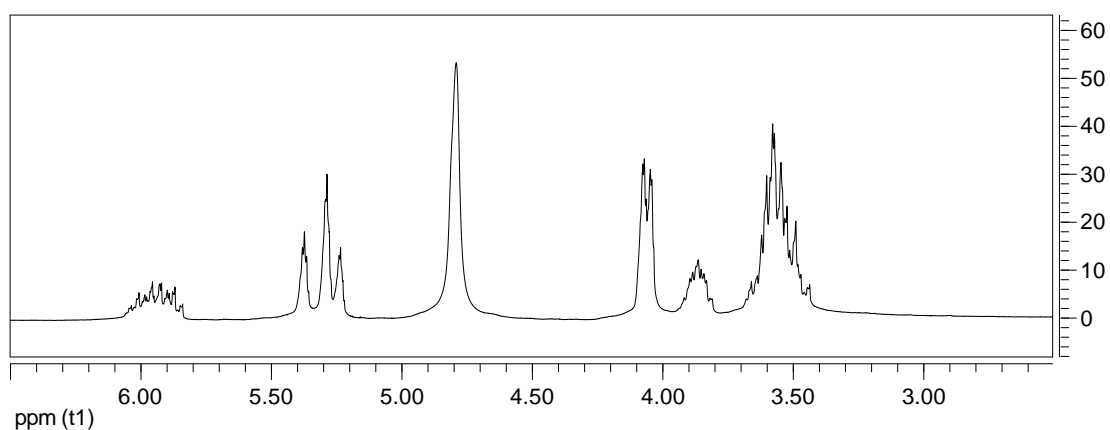


Figura 4: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O del prodotto di idrolisi [AGE-OH].

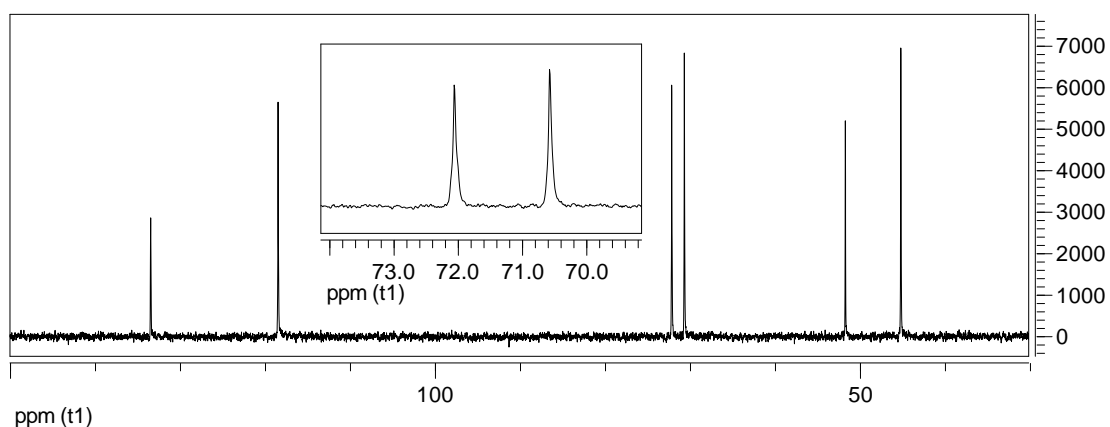


Figura 5: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in D_2O dell'allil glicidil etere [AGE].

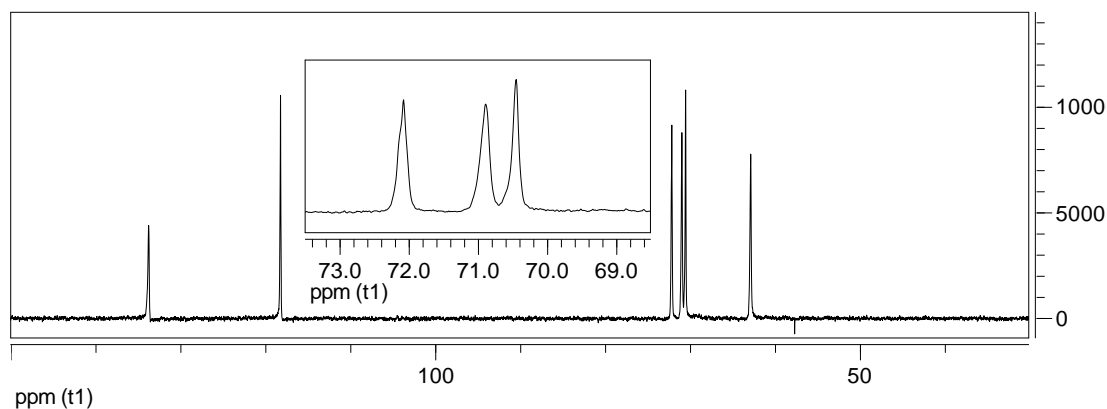


Figura 6: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in D_2O del prodotto di idrolisi [AGE-OH].

Ripetendo le reazioni in condizioni meno drastiche, ovvero a pH più alto, si osserva che sono necessari tempi più lunghi e temperature più alte per ottenere l'apertura dell'eossido. Infatti a pH=4 (per aggiunta di acido acetico) occorre una notte a 60°C per avere la completa idrolisi. A 90°C invece la conversione richiede un'ora sola anche in tampone acetico (pH=4,8). La reazione di idrolisi procede lentamente anche in acqua a pH neutro e dopo 10 giorni a temperatura ambiente si riscontra solo una parziale apertura del gruppo epossidico (Figura 7).

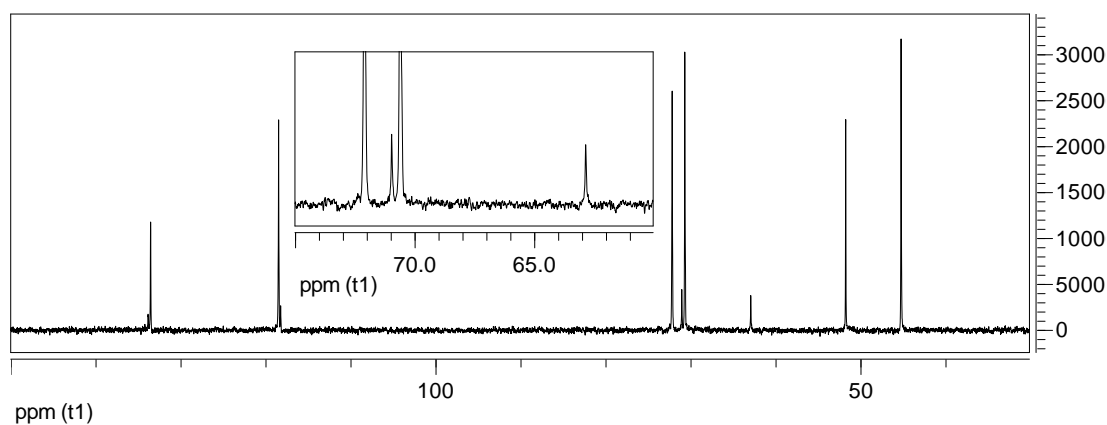
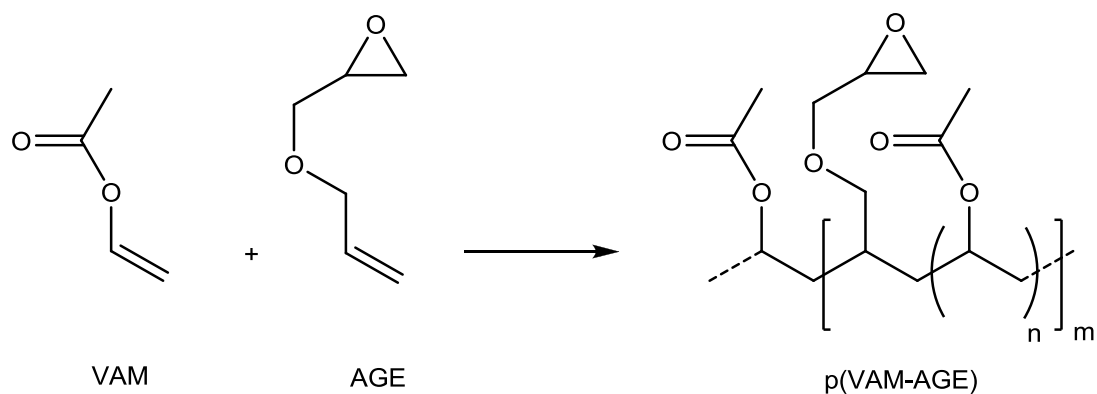


Figura 7: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz di AGE dopo 10 giorni in D_2O .

3.1.2 AGE: copolimero con vinilacetato, *p*(VAM-AGE)

Sono state condotte alcune sintesi del copolimero tra il vinilacetato e l'AGE in rapporto 10:1 mol:mol, variando temperatura di reazione (da 70 a 90°C) e tempi di aggiunta dei reagenti (aggiunte progressive oppure aggiunta unica) per favorire la copolimerizzazione.



Schema 14: Sintesi del *p*(VAM-AGE).

I migliori risultati sono stati ottenuti aggiungendo subito tutti i reagenti e conducendo la reazione a 90°C per 6 ore [vedi 6.3.3]. Dal confronto degli spettri $^1\text{H-NMR}$ del prodotto di reazione (Figura 8) con quello di un omopolimero del vinilacetato (Figura 9) si nota la presenza dei segnali dell'anello epossidico chiuso (cfr. AGE, Figura 3) a 2.5 e 2.7 ppm, segnali facilmente identificabili in quanto cadono in una zona dello spettro dove non sono presenti segnali $^1\text{H-NMR}$ del polivinilacetato.

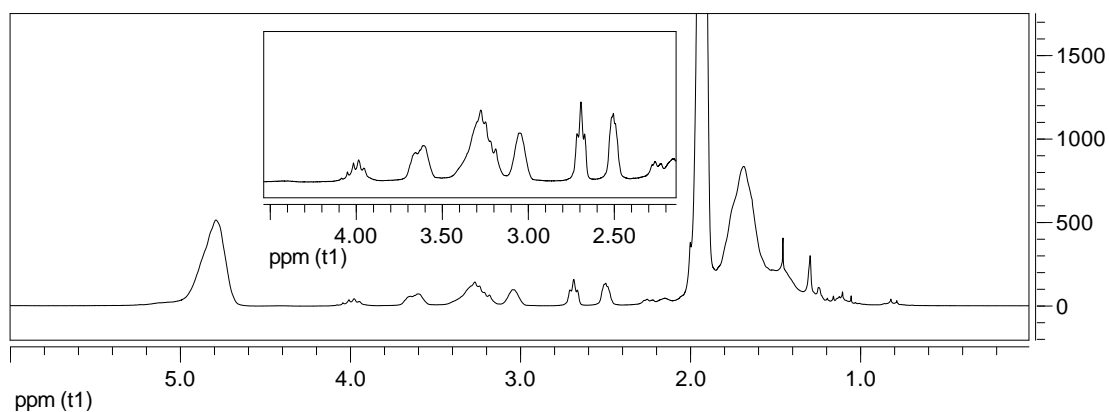


Figura 8: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200MHz in CDCl_3 di *p*(VAM-AGE).

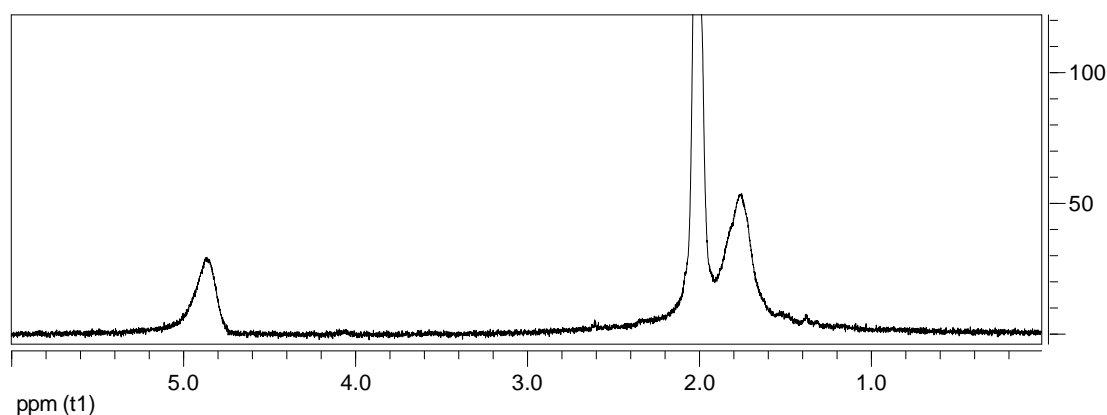


Figura 9: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 di polivinilacetato.

L'analisi ^{13}C -NMR conferma l'inserimento dell'AGE all'interno del polimero, infatti sono ben visibili i segnali dell'anello epossidico a 45.1 e 51.6 ppm (Figura 10, cfr. Figura 5). I segnali del CH e del CH_2 di catena dei frammenti derivanti dai gruppi allilici non sono evidenziabili negli spettri NMR in quanto come riportato in letteratura [62, 63] cadono nella zona tra 1-2 ppm nello spettro ^1H -NMR e tra 30 e 40 ppm nello spettro ^{13}C -NMR. I primi sono quindi coperti dal segnale CH_2 del vinilacetato, mentre i secondi non sono apprezzabili nello spettro ^{13}C -NMR a causa della diversa tatticità del polimero che determina un allargamento dei segnali, già attesi di bassa intensità per la ridotta quantità di comonomero.

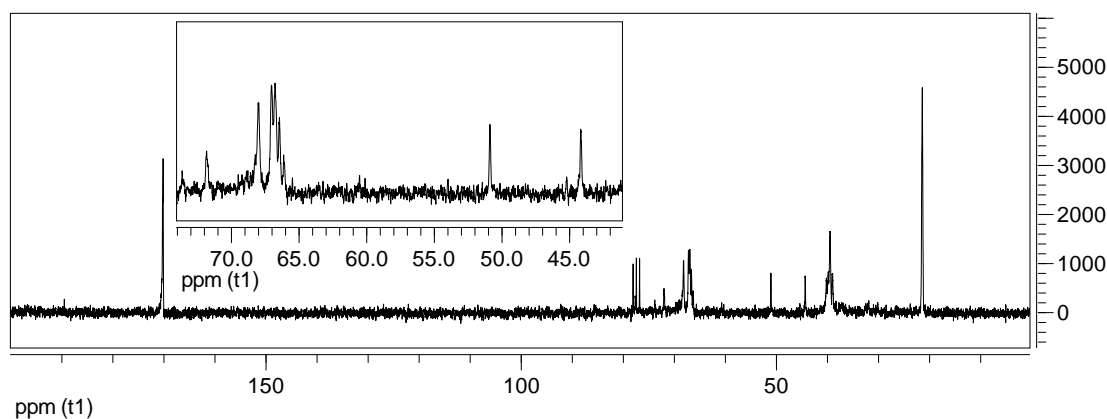


Figura 10: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 di p(VAM-AGE).

3.1.3 AGE: copolimero con vinilacetato in dispersione acquosa (VAGE)

Sono state condotte alcune sintesi del copolimero tra il vinilacetato e l'AGE in dispersione acquosa [vedi 6.3.4], modificando in modo opportuno le procedure classiche utilizzate per il polivinilacetato omopolimero, che prevedono l'uso di polivinilalcol come colloide protettore e acido 4-4'-azobis-4-cianopentanoico come attivatore

radicalico. Per caratterizzare il prodotto della copolimerizzazione e quindi per separare le catene di copolimero dal colloide protettore sono state effettuate separazioni di frazioni a diversa solubilità. Dal film ottenuto dalla dispersione sono state quindi isolate frazioni solubili in solventi a diversa polarità (cloroformio, acqua e DMSO). Tali frazioni sono state caratterizzate mediante spettroscopia NMR ed FT-IR. Analizzando gli spettri ^1H -NMR relativi alle frazioni isolate è possibile verificare che in cloroformio è estraibile il copolimero tra VAM e AGE: nello spettro ^1H -NMR (Figura 11) sono infatti identificabili i segnali dell'anello epossidico chiuso. Il rapporto molare VAM:AGE, valutabile attraverso il rapporto degli integrali dei segnali caratteristici (a 4.8 ppm per le unità di vinilacetato e 2.5, 2.7 e 3.0 ppm per le unità di AGE) è circa 10:1, quindi l'inserimento del secondo monomero avviene senza particolari difficoltà anche in dispersione acquosa.

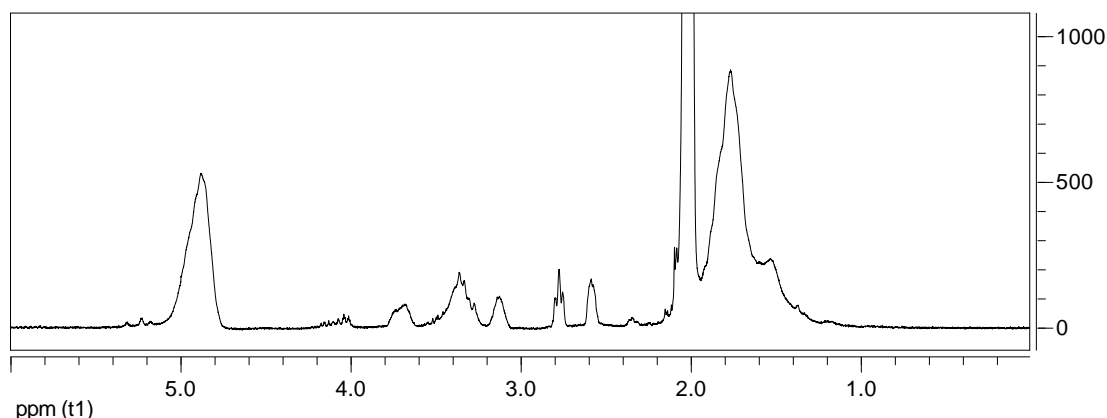


Figura 11: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 della frazione estratta in cloroformio dal film di dispersione acquosa del polimero VAM-AGE.

Nello spettro ^1H -NMR della frazione solubile in acqua (Figura 12) si identificano i segnali caratteristici del polivinilalcol (cfr. Figura 13).

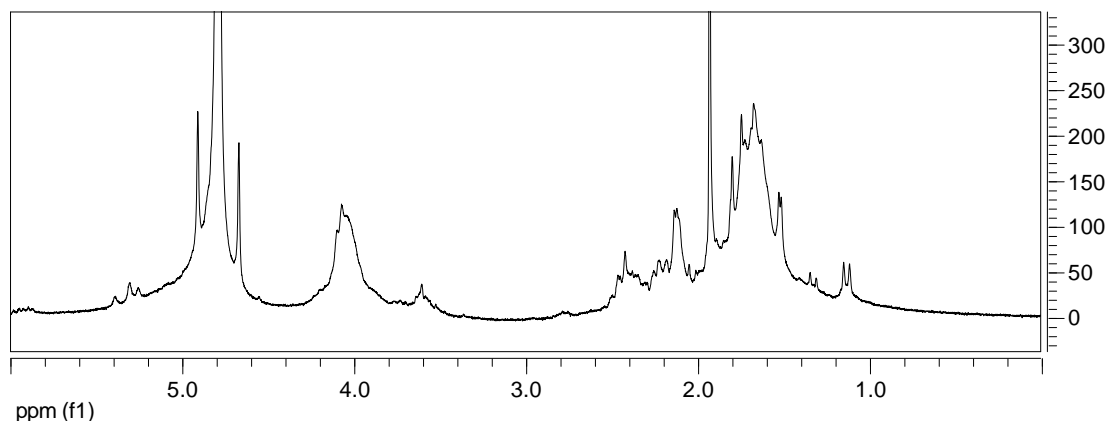


Figura 12: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O della frazione estratta in acqua dal film di dispersione acquosa del polimero VAM-AGE.

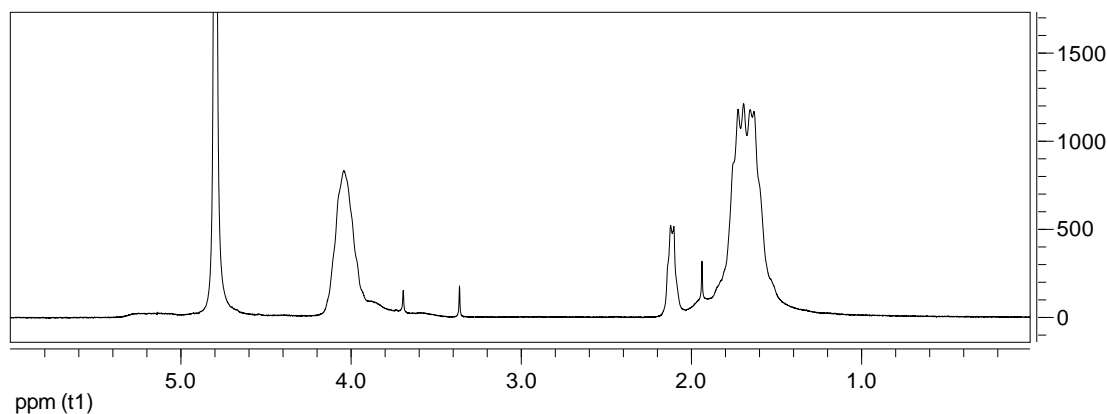


Figura 13: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O del polivinilalcol utilizzato come colloide protettore nella sintesi della dispersione.

Infine nello spettro ^1H -NMR del residuo, solubilizzato in DMSO-d_6 (Figura 14), sono presenti i segnali caratteristici di entrambi i polimeri [p(VAM-AGE) e PVOH]. Questo risultato è attribuibile ad un parziale graffaggio tra i due polimeri, che avviene normalmente durante la sintesi per via radicalica [64]. A conferma di questa interpretazione è importante osservare che il rapporto tra i comonomeri nel p(VAM-AGE) è uguale a quello osservato nella frazione solubile in cloroformio e quindi la variazione di solubilità è giustificabile solo con il graffaggio al PVOH e non con un diverso rapporto tra i comonomeri.

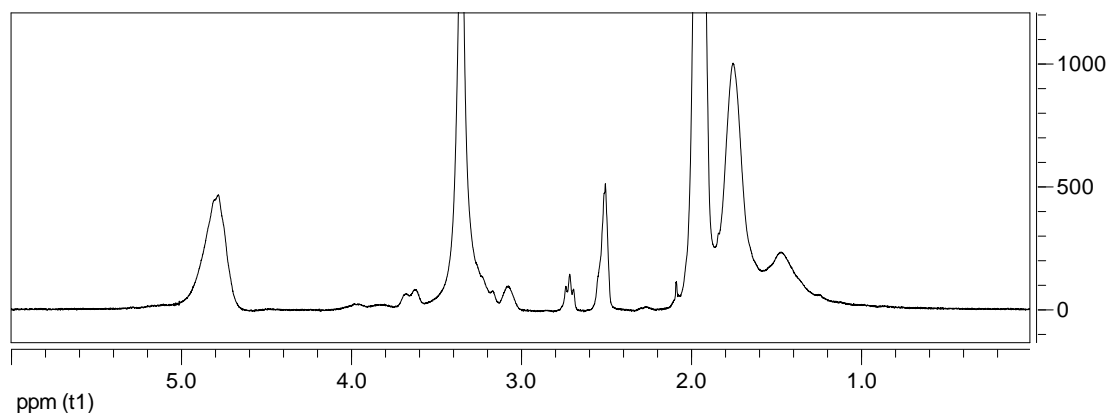


Figura 14: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in DMSO-d_6 del residuo, dopo estrazioni in cloroformio e acqua, del film di dispersione acquosa del polimero VAM-AGE.

Successivamente sono state effettuate alcune preparazioni della dispersione acquosa del nuovo copolimero p(VAM-AGE) seguendo le procedure utilizzate dall'azienda Vinavil, per mettere a punto lo scale-up verso il processo industriale. Tali metodiche sono state parzialmente modificate tenendo presenti le problematiche legate alla reattività dei due monomeri. La metodica sviluppata ha permesso di preparare con successo alcune dispersioni presso l'azienda con un

fattore di scale-up da pochi grammi ad alcuni Kg. Per ragioni di riservatezza industriale i dati relativi alle procedure sintetiche fornite da Vinavil non sono riportati in questo lavoro di tesi.

Sulle dispersioni ottenute in opportune quantità, presso l'azienda Vinavil sono state effettuate prove tecniche di resistenza in accordo con le normative del settore. Parallelamente presso il Dipartimento di Chimica una dispersione (di seguito indicata come VAGE03) è stata utilizzata come modello per le prove di reticolazione. La dispersione VAGE03 è stata ottenuta dalla sintesi in dispersione acquosa con una miscela VAM:AGE in rapporto di 90:10, utilizzando come colloide protettore un polivinilalcol avente un grado di idrolisi pari al 92% ed un sistema catalitico redox comunemente usato dall'azienda. Dalla dispersione, con pH=4.8, è stato preparato un film di cui sono stati caratterizzati gli estratti, separati con solventi a diversa polarità. I risultati sono conformi a quelli ottenuti per le corrispondenti frazioni provenienti dalle sintesi in laboratorio.

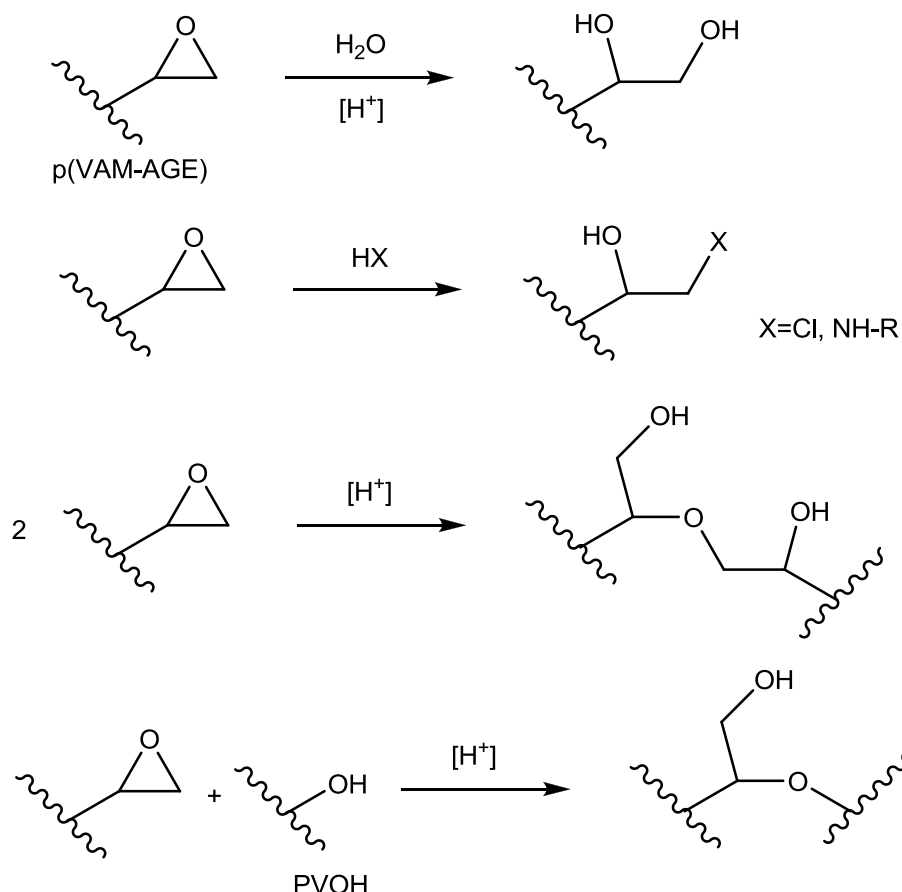
3.1.4 VAGE: reattività del gruppo epossidico

Come illustrato nei paragrafi precedenti, la sintesi del copolimero p(VAM-AGE) mediante polimerizzazione radicalica procede senza l'apertura del gruppo epossidico, sia che la reazione avvenga in solvente organico, sia in dispersione acquosa. Questa proprietà del polimero rappresenta un vantaggio notevole perché permette di sfruttare la reattività dell'eossido solo quando richiesto, attraverso un'attivazione specifica. Come già accennato in precedenza l'apertura dell'anello epossidico può essere promossa attraverso catalisi acida, oppure possono essere utilizzate molecole contenenti gruppi funzionali in grado di reagire con l'eossido.

A seguito del tipo di attivazione, l'eossido può (Schema 15):

- Aprirsi per idrolisi.
- Addizionare la molecola usata come attivatore.
- Reagire con un altro residuo epossidico.
- Legarsi al polivinilalcol.

Negli ultimi due casi la reazione produce una reticolazione all'interno del film polimerico.



Schema 15: Reattività del gruppo epossidico.

La dispersione VAGE03, preparata presso i laboratori Vinavil, è stata addizionata con agenti di diversa natura chimica per favorire la reazione di apertura dell'eossido e l'eventuale reticolazione. Le prove sono state effettuate aggiungendo alla dispersione una quantità di reagente stechiometrica rispetto ai gruppi epossidici presenti nella formulazione. Successivamente sono stati stesi i film delle diverse formulazioni, conservando una parte della dispersione così modificata per la valutazione della resistenza allo stoccaggio. Per specifici casi, sono stati condotti anche trattamenti termici riscaldando in stufa i film ad 80°C .

La procedura diagnostica seguita per l'analisi dei film, che prevede la caratterizzazione delle frazioni ottenute mediante estrazioni con solventi a diversa polarità, è schematizzata in Figura 15 ed è riportata in dettaglio nella parte sperimentale [vedi 6.2.3].

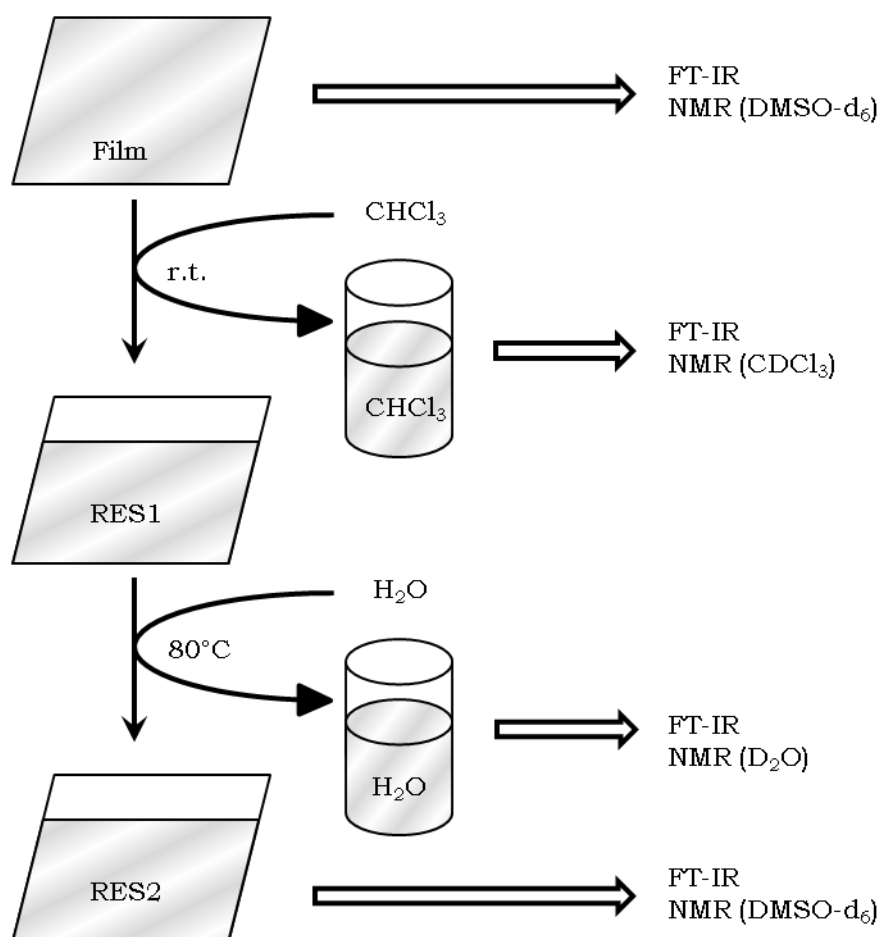


Figura 15: Rappresentazione schematica del protocollo analitico utilizzato per la caratterizzazione dei film polimerici.

Inizialmente è stata effettuata la caratterizzazione mediante spettroscopia ^1H -NMR di un film di VAGE03 non modificato, che è stata utilizzata come riferimento per le determinazioni successive. Il film ottenuto dalla dispersione non modificata è risultato completamente solubile in DMSO: nello spettro ^1H -NMR (Figura 16) sono presenti intensi segnali attribuibili al copolimero p(VAM-AGE) (cfr. Figura 8 e Figura 11) mentre per quanto riguarda il PVOH sono visibili solo i segnali relativi ai CH_2 di catena (1.4 ppm), in quanto il segnale del CH (3.8 ppm) è coperto dai segnali dell'AGE. Il segnale a 3.3 ppm è attribuibibile all'acqua adsorbita nel film.

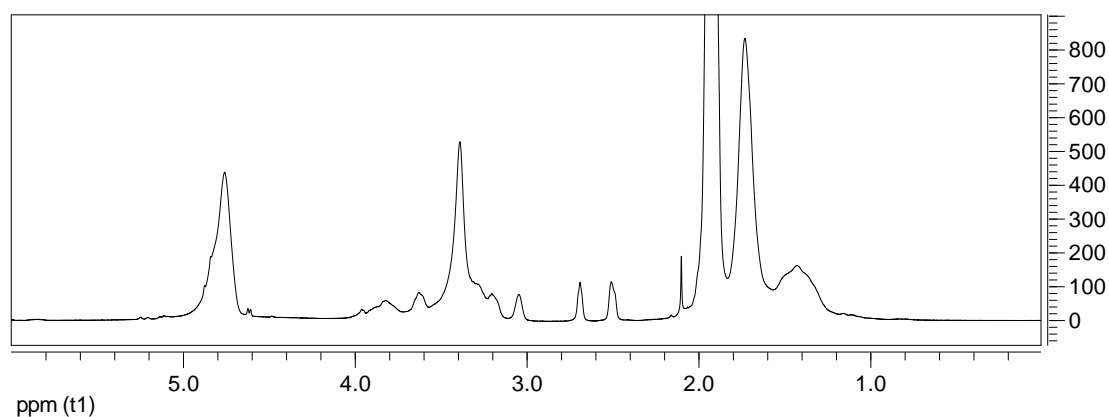


Figura 16: Spettro ¹H-NMR a 400MHz in DMSO-d₆ del film di VAGE03 non modificato.

La frazione isolata mediante estrazione dal film dei componenti solubili in cloroformio è costituita esclusivamente dal copolimero p(VAM-AGE). Dall'analisi ¹H-NMR (Figura 17) è possibile anche individuare che l'anello epossidico è rimasto chiuso.

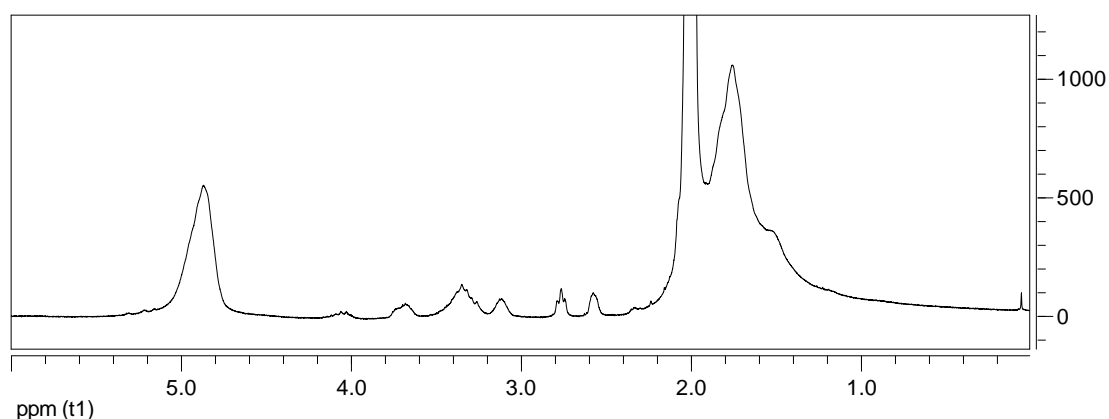


Figura 17: Spettro ¹H-NMR a 200MHz in CDCl₃ della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 non modificato.

Nella frazione estratta con acqua (Figura 18) è presente solo il PVOH libero (cfr. Figura 13), cioè non graffiato al polimero.

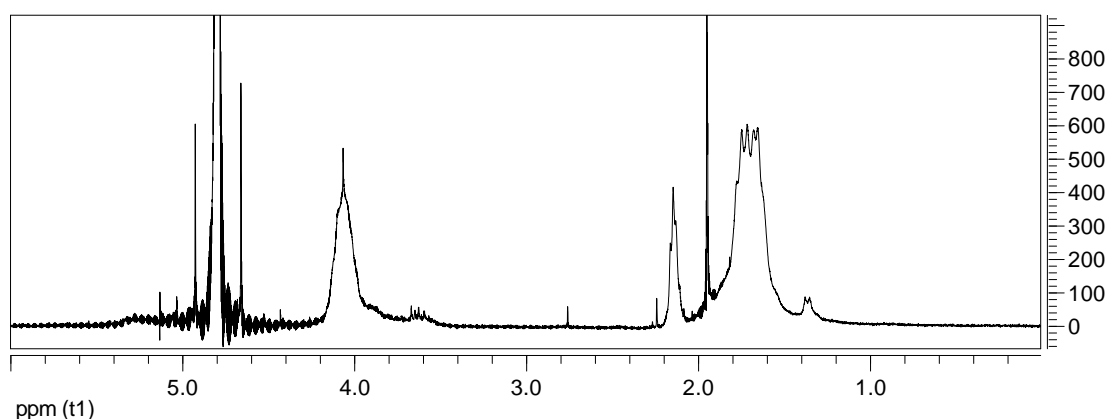


Figura 18: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O della frazione estratta in acqua dal film di VAGE03 non modificato.

Il residuo insolubile proveniente dalle estrazioni in cloroformio ed acqua risulta solubile in dimetilsolfossido in accordo con l'assenza di reticolazione (Figura 19). Infatti questo solvente è in grado di sciogliere anche la parte di copolimero graffato al polivinilalcol. Al contrario, in presenza di un agente capace di favorire la reticolazione, il comportamento del film polimerico all'azione del DMSO può variare, in funzione del grado di reticolazione, dal rigonfiamento per assorbimento del solvente fino alla completa insolubilità.

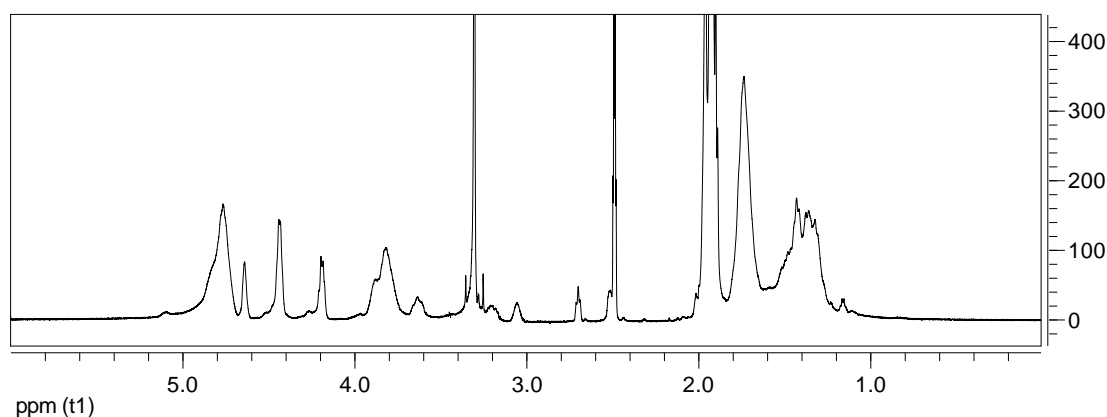


Figura 19: Spettro ^1H -NMR a 400MHz in DMSO-d_6 del residuo proveniente dalle estrazioni in cloroformio e acqua condotte sul film di VAGE03 non modificato.

I film, ottenuti dalle diverse dispersioni VAGE03 modificate con opportuni reagenti sono stati caratterizzati secondo la procedura già discussa per la dispersione non modificata.

Negli spettri registrati sui campioni modificati con agenti reattivi è possibile evidenziare l'eventuale variazione dei segnali relativi al gruppo epossidico del copolimero VAGE per stabilire se questo si è aperto sotto l'azione dell'agente attivante utilizzato.

Inoltre, utilizzando agenti reattivi anche nei confronti dei residui alcolici del polivinilalcol, si può osservare una variazione di solubilità in acqua del PVOH, che non è più estraibile dal film. Il PVOH potrebbe reagire anche con i gruppi epossidici del polimero e rimanere bloccato all'interno del film polimerico. La mancanza di PVOH solubile è una prova indiretta dell'avvenuta reticolazione.

I risultati delle analisi di tutte le formulazioni preparate modificando la dispersione VAGE03 sono stati confrontati con quelli della stessa dispersione non modificata. Per brevità sono discussi soltanto i dati più significativi, mentre un riassunto delle evidenze sperimentali è presente in Tabella 2.

Come attivatori dell'eossido sono stati utilizzati diversi reattivi:

- 1) Reattivi in grado di variare il pH della formulazione al momento dell'aggiunta (acido citrico, acido adipico, acido solforico, acido benzoico, acido tartarico, idrossido di sodio);
- 2) Reattivi capaci di variare il pH della formulazione dopo stesura del prodotto e allontanamento di piccole molecole durante l'evaporazione dell'acqua, o per riscaldamento del film (acetato di ammonio, cloruro d'ammonio, citrato d'ammonio);
- 3) Reattivi in grado di reagire direttamente con i residui epossidici presenti sul polimero (diidrazide adipica, etilendiammina, glicina, L-prolina, benzaldeide).

Alcune formulazioni si sono rivelate estremamente instabili e dopo l'aggiunta del catalizzatore, in breve tempo è stata osservata una variazione delle proprietà filmogene oppure la formazione di grumi. Per alcune delle formulazioni sono state effettuate anche prove di invecchiamento (stoccaggio). Le miscele sono state conservate a temperatura ambiente per un mese, passato il quale sono stati nuovamente stesi i film che poi sono stati analizzati come sopra descritto.

Tabella 2: Analisi condotte sulle dispersioni di VAGE03 modificate. Alcuni film (indicati con n.v.) sono parzialmente solubili in DMSO ma rigonfiano inglobando la soluzione, per cui non è possibile valutare la percentuale di frazione insolubile.

| Modifica | pH ^a | Epossido ^b | PVOH ^c | Frz. Ins. ^d | Stoccaggio ^e |
|------------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|
| Nessuna | 5 | chiuso | sì | 0% | >6mesi |
| Ac. Adipico | 4-5 | chiuso | visibile | n.v. | n.d. ^f |
| Ac. Benzoico | 5 | chiuso | n.d. | 0% | n.d. |
| Ac. Citrico | 3 | chiuso | assente | 56% | <1mese |
| Ac. Tartarico | 2-3 | n.d. | n.d. | 76% | <1mese |
| Ac. Solforico | 1 | aperto | visibile | 70% | n.d. |
| ADH ^g | 6 | chiuso | visibile | 51% | <1mese |
| AlCl ₃ | 2 | aperto | visibile | 13% | n.d. |
| Benzaldeide | 5 | chiuso | sì | 0% | >1mese |
| CH ₃ COONH ₄ | 5 | n.d. | n.d. | 0% | >1mese |
| Etilendiammina | 11 | n.d. | n.d. | 63% | <1mese |
| Glicina | 4-5 | n.d. | n.d. | n.v. | >1mese |
| NaOH | >11 | chiuso | sì | 0% | n.d. |
| NH ₄ Cl | 5 | chiuso | sì | 0% | n.d. |
| L-prolina | 4-5 | n.d. | n.d. | 0% | >1mese |

Note: a) Misurato con cartina indicatrice; b) Presenza o meno dei segnali relativi all'eossido nello spettro ¹H-NMR in CDCl₃; c) Presenza o meno dei segnali relativi al PVOH nello spettro ¹H-NMR in D₂O; d) Percentuale di film insolubile in DMSO; e) Tempo di vita durante il quale è possibile preparare dei film dalla dispersione; f) n.d. = non determinato; g) ADH: diidrazide adipica.

3.1.4.1 VAGE + acidi forti

L'utilizzo di acidi forti (acido solforico) o di acidi di Lewis (tricloruro di alluminio) provoca la completa apertura del gruppo epossidico evidenziabile nello spettro ¹H-NMR attraverso la scomparsa dei segnali tra 2.5 e 3 ppm (cfr. Figura 20 e Figura 21 con Figura 17), tuttavia solo con l'acido solforico si evidenzia una ridotta solubilità del film in DMSO, in accordo con una parziale reticolazione.

In presenza di tricloruro di alluminio, oltre alla scomparsa dei segnali tra 2.5 e 3 ppm, si nota una forma diversa dei segnali ¹H-NMR a 3.5 ppm. Analogo comportamento è stato osservato per azione di acido cloridrico sul copolimero p(VAM-AGE) (Figura 22).

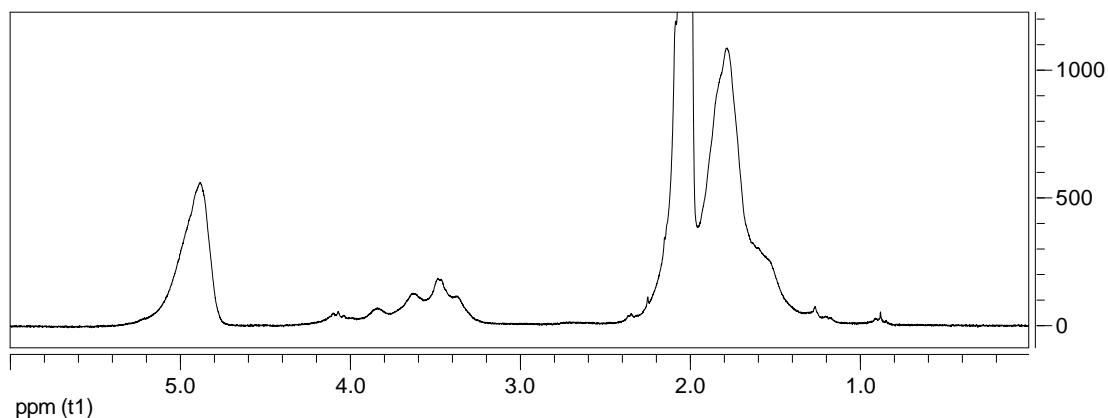


Figura 20: Spettro ¹H-NMR a 200MHz in CDCl₃ della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con H₂SO₄.

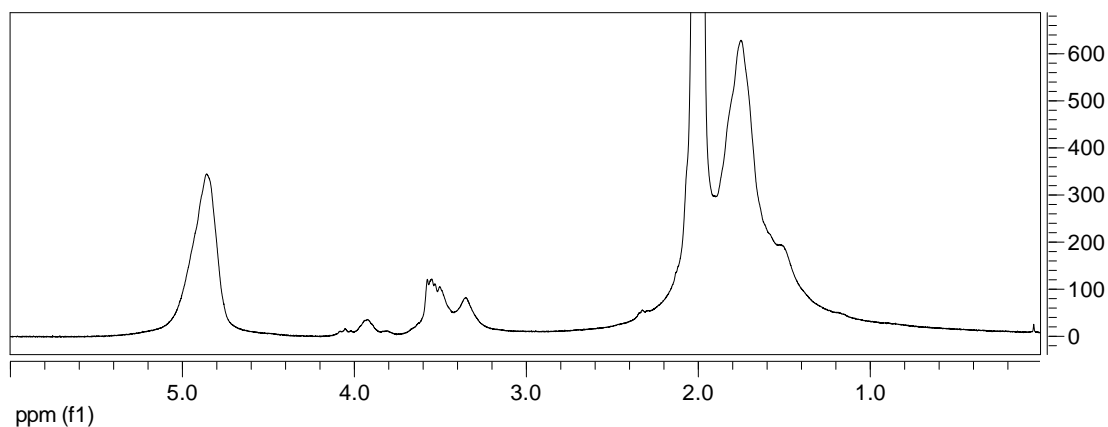


Figura 21: Spettro ¹H-NMR a 200MHz in CDCl₃ della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con AlCl₃.

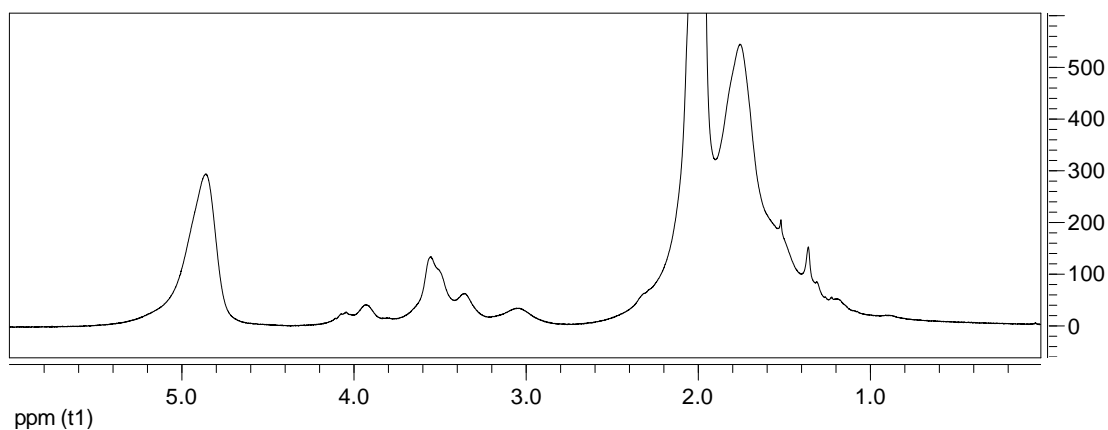


Figura 22: Spettro ¹H-NMR a 200MHz in CDCl₃ di p(VAM-AGE) trattato con HCl.

Questi risultati sono in accordo con l'apertura del gruppo epossidico per addizione di HCl (vedi Schema 15, secondo esempio), ipotesi

confermata anche dall'analisi degli spettri ^{13}C -NMR (Figura 23 e Figura 24) dove si osserva un segnale a 45 ppm. Lo stesso comportamento è riportato in letteratura per la reazione tra AGE e HCl [65]. Si ritiene pertanto che il tricloruro di alluminio operi l'apertura dell'anello epossidico per addizione di HCl, formato nella soluzione acquosa di AlCl_3 . In presenza di acido solforico invece, nello spettro ^{13}C -NMR si osservano i segnali attribuibili all'apertura dell'eossido con formazione del diolo (cfr. Figura 23 con Figura 6). I gruppi epossidici non coinvolti nella reticolazione risultano quindi idrolizzati.

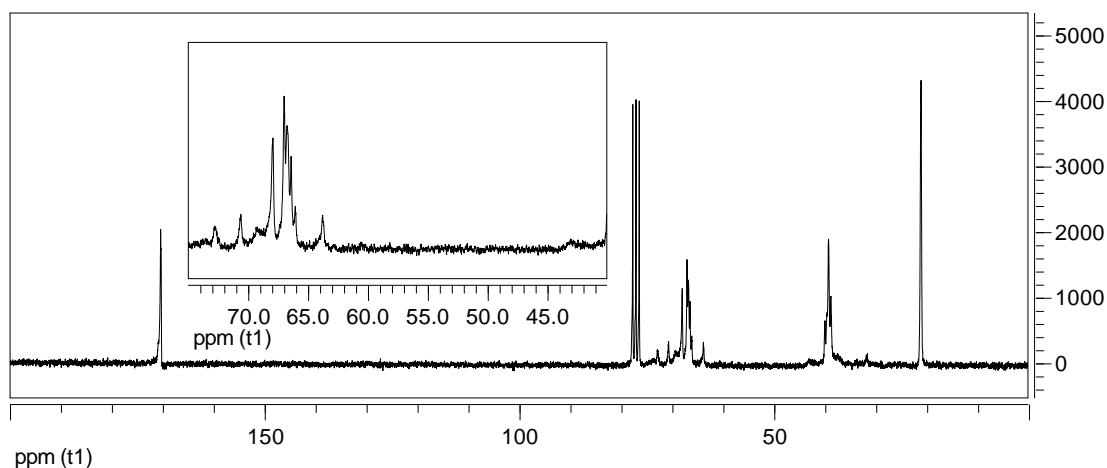


Figura 23: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con H_2SO_4 .

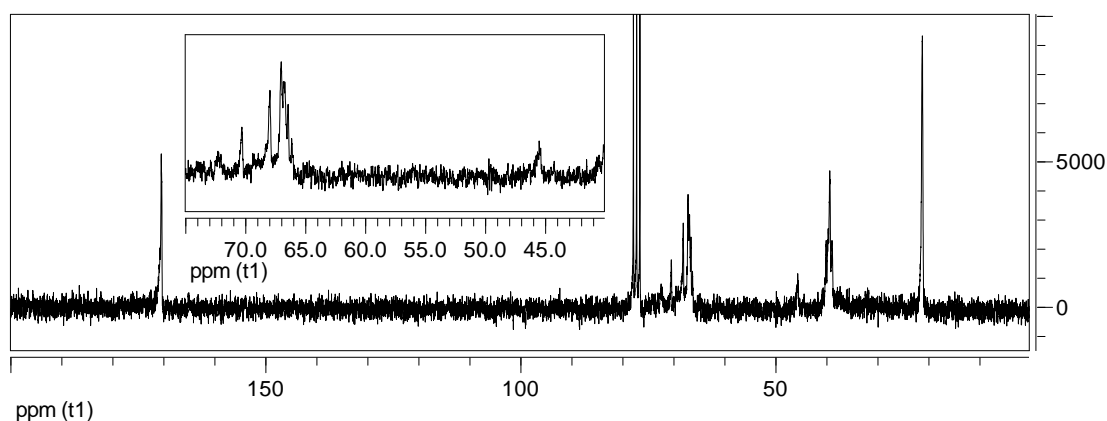


Figura 24: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 di p(VAM-AGE) trattato con HCl.

Il marcato abbassamento di pH determina inoltre una sensibile variazione cromatica dei film, che generalmente si presentano incolori. Nelle prove con alluminio tricloruro sono stati ottenuti film gialli già a temperatura ambiente, mentre dopo riscaldamento

entrambi i film (con AlCl_3 e con H_2SO_4) hanno subito un notevole imbrunimento.

3.1.4.2 VAGE + acidi deboli

L'aggiunta nella formulazione VAGE03 di acidi deboli (come l'acido adipico, l'acido citrico, ecc.), che producono una variazione di pH più contenuta, ha determinato una riduzione nella solubilità del PVOH in acqua e, in generale, del film in DMSO. Questo comportamento può essere spiegato attraverso una reticolazione in cui i gruppi epossidici reagiscono tra di loro oppure con i gruppi ossidrilici del PVOH. A differenza dei casi precedenti il gruppo epossidico rimane chiuso nelle catene non coinvolte nella reticolazione (cfr. Figura 25 e Figura 26 con Figura 17) e non si riscontrano variazioni cromatiche evidenti neanche scaldando il film.

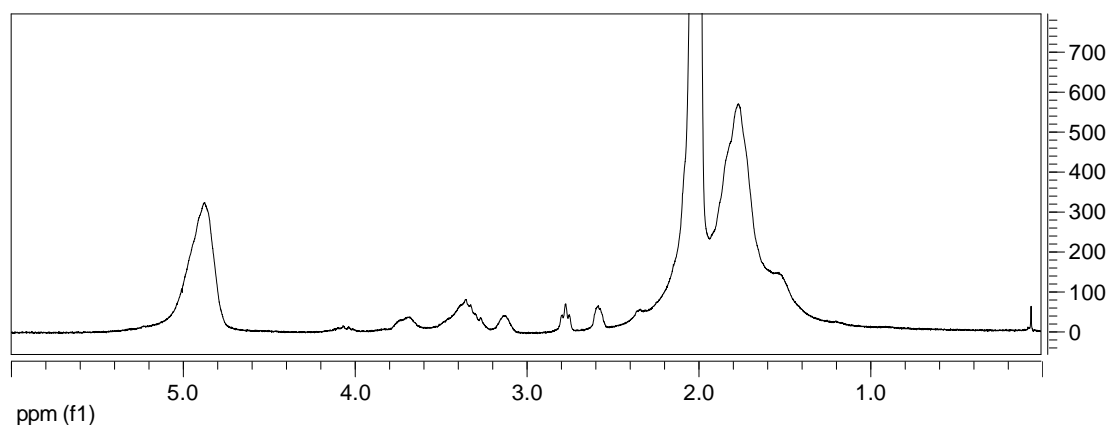


Figura 25: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con acido adipico.

Il pH della dispersione risulta comunque un fattore importante per favorire la reticolazione. Infatti nelle prove con acido adipico, acido citrico ed acido tartarico al diminuire del pH della dispersione cresce la frazione di film insolubile in DMSO. A conferma dell'avvenuta reticolazione è importante anche confrontare le frazioni solubili in acqua: il campione modificato con acido adipico mostra, nello spettro ^1H -NMR in D_2O (Figura 27), oltre ai segnali dell'acido anche quelli del PVOH (cfr. Figura 18), segnali pressoché assenti nello spettro del campione modificato con acido citrico (Figura 28). Questo risultato è in accordo con una maggiore reticolazione e il conseguente ancoraggio del PVOH in presenza di acido citrico.

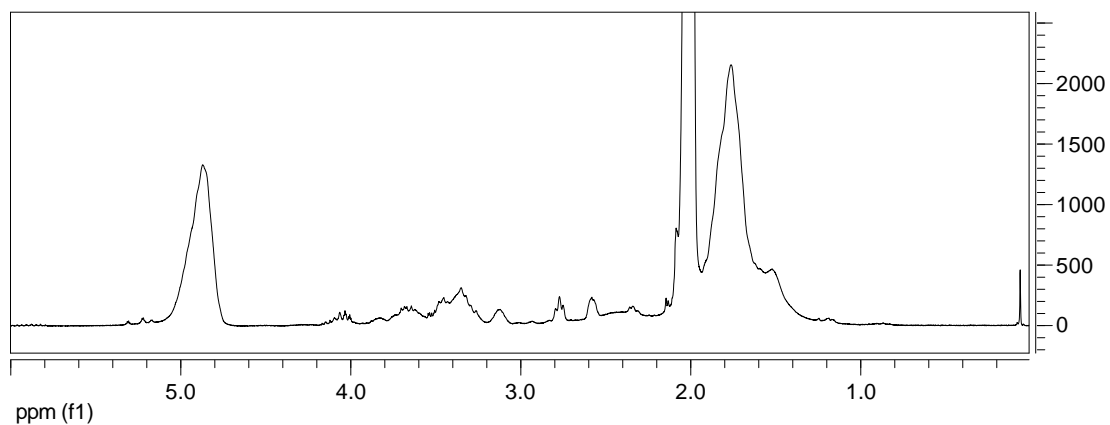


Figura 26: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con acido citrico.

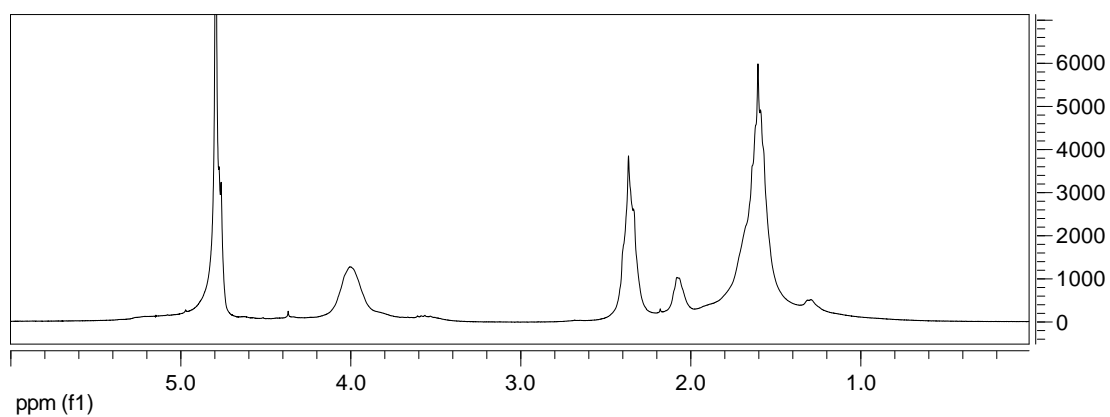


Figura 27: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O della frazione estratta in acqua dal film di VAGE03 modificato con acido adipico.

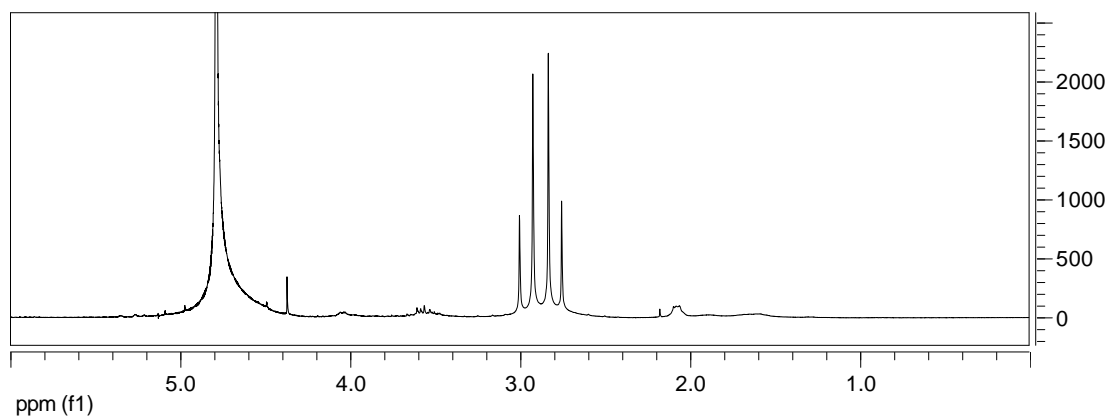


Figura 28: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O della frazione estratta in acqua dal film di VAGE03 modificato con acido citrico.

3.1.4.3 VAGE + ADH

L'idrazide adipica (ADH), pur non determinando variazione di pH nella dispersione, reagisce con il gruppo epossidico. Il film ottenuto per aggiunta di questo reticolante presenta una riduzione di solubilità in DMSO paragonabile a quella riscontrata nella prova con acido citrico. Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della frazione solubile in DMSO come quello della frazione solubile in cloroformio conferma la presenza di catene polimeriche con l'anello epossidico chiuso (Figura 29). Nello spettro della frazione solubile in DMSO si osserva anche la presenza di PVOH, mentre nello spettro della frazione solubile in acqua sono quasi assenti i segnali relativi al PVOH (Figura 30) in accordo con la presenza di polivinilalcol parzialmente graffato. Nello spettro in D_2O risultano predominanti i segnali relativi alla diidrazide ancora non reagita a 1.56 e 2.20 ppm. Si ritiene pertanto che la reazione tra ADH e gruppi epossidici determini una reticolazione inglobando all'interno del film il PVOH.

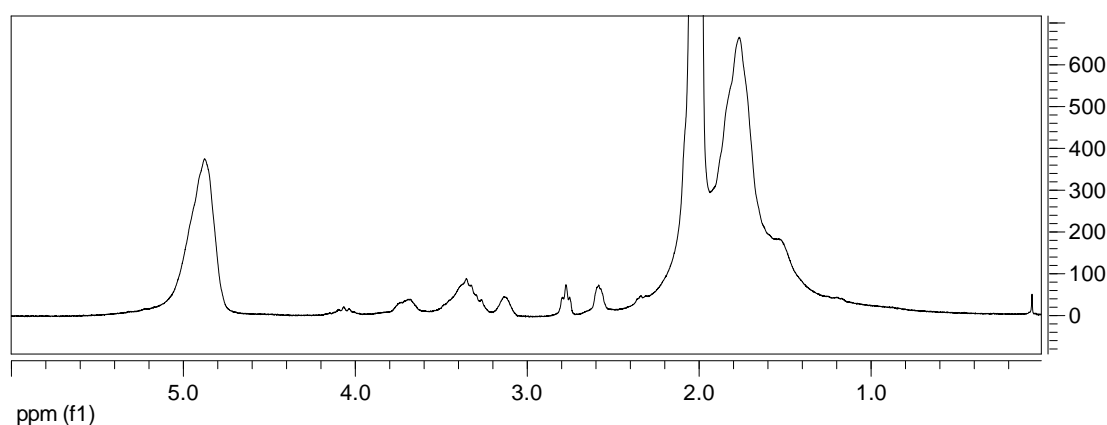


Figura 29: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200MHz in CDCl_3 della frazione estratta in cloroformio dal film di VAGE03 modificato con ADH.

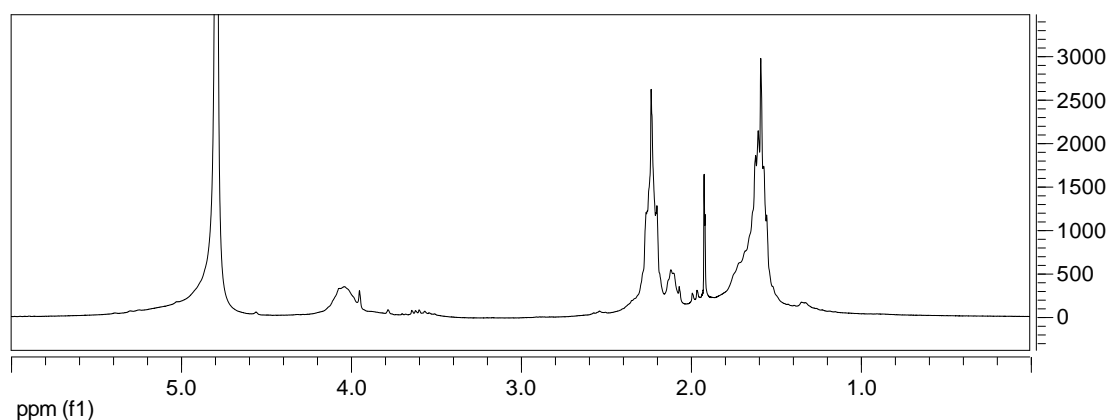
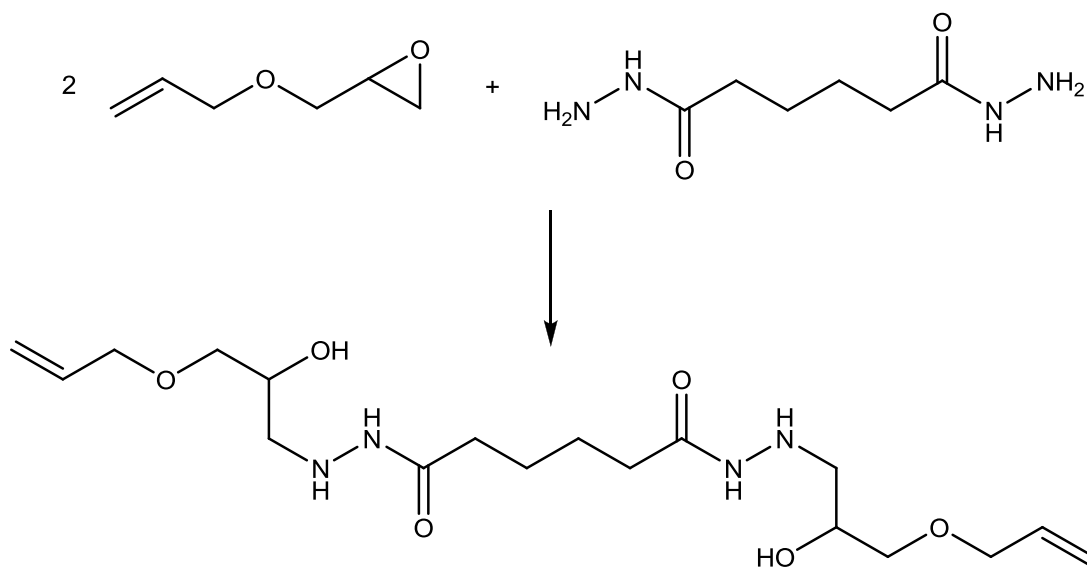


Figura 30: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200MHz in D_2O della frazione estratta in acqua dal film di VAGE03 modificato con ADH.

Per conferma sulla reattività tra ADH ed il copolimero p(VAM-AGE) è stata effettuata la reazione diretta tra AGE e ADH [vedi 6.3.5]. Gli spettri ^1H -NMR e ^{13}C -NMR sono in accordo con la reazione riportata nello Schema 16.



Schema 16: Reazione tra l'AGE e l'ADH.

Infatti nello spettro ^1H -NMR scompaiono i segnali relativi al gruppo epossidico (cfr. Figura 31 con Figura 3), ma non si osservano i segnali caratteristici del prodotto di idrolisi (AGE-OH, Figura 4). I dati spettroscopici sono quindi in accordo con l'apertura dell'eossido per attacco nucleofilo del gruppo NH_2 dell'idrazide sul CH_2 epossidico. Anche lo spettro ^{13}C -NMR è in accordo con la formazione di un nuovo composto (cfr. Figura 32 con Figura 5 e Figura 6).

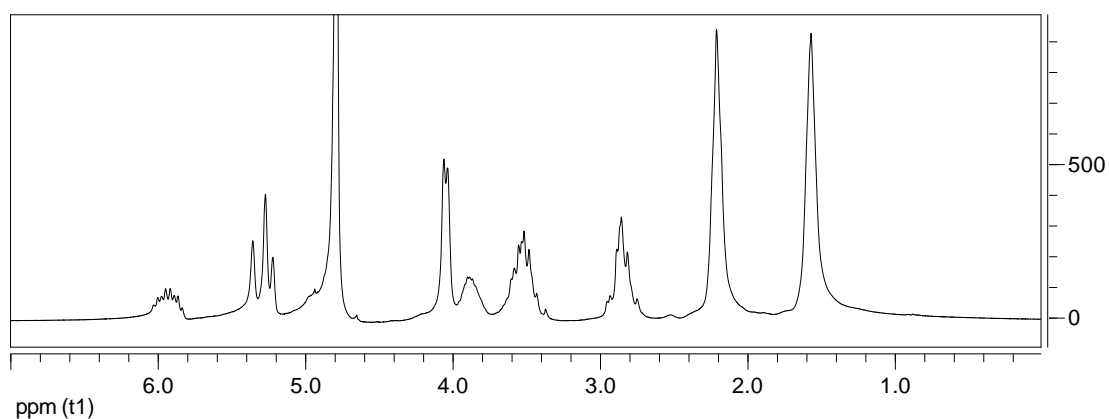


Figura 31: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O del prodotto di addizione tra AGE e ADH.

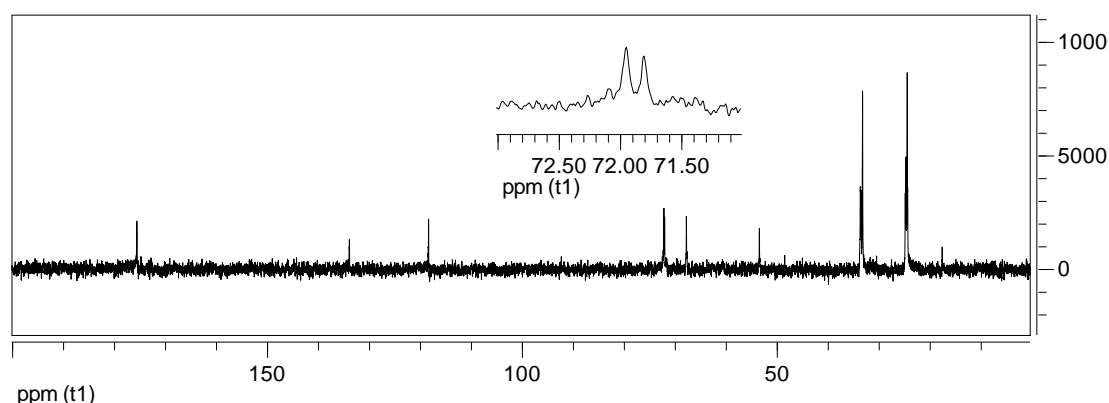


Figura 32: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in D_2O del prodotto di addizione tra AGE e ADH.

In accordo con questi risultati si può ipotizzare che l'ADH partecipi attivamente alla reticolazione formando dei ponti tra le catene di polimero.

3.1.4.4 Valutazione quantitativa del PVOH solubile in film di VAGE03

La resistenza all'acqua di film polimerici, ottenuti da formulazioni a base di polivinilacetato, è fortemente influenzata dalla solubilità in acqua del polivinilalcol, utilizzato come colloide protettore nella sintesi. Una misura della resistenza all'acqua, quindi, può essere basata sulla quantità di PVOH rilasciato dal film per estrazione in acqua.

Sono state condotte prove quantitative di solubilità in acqua di film ottenuti per stesura della dispersione VAGE03 tal quale e addizionata con due tra i migliori reticolanti: ADH ed acido citrico.

Le estrazioni sono state eseguite tenendo i film in agitazione in acqua alla temperatura di circa 60°C . La frazione di film solubile è stata quantificata dopo evaporazione dell'acqua ed infine analizzata mediante spettroscopia ^1H -NMR solubilizzando tutto il solido in D_2O (Figura 33, Figura 34 e Figura 35). Nelle prove con ADH e acido citrico come reticolanti gli spettri delle frazioni solubili in acqua mostrano i segnali caratteristici dei reagenti reticolanti in eccesso e tracce del PVOH ancora libero.

In

Tabella 3 sono riportate le quantità di film utilizzate per la prova e il calcolo teorico della frazione solubile in acqua, valutata considerando

la composizione della dispersione VAGE03 e le quantità di attivante utilizzate per la modifica.

Tabella 3: Quantità di film utilizzato nella prova di solubilità, con le quantità dei componenti solubili in acqua presenti nei film e calcolo della frazione solubile teorica.

| Modifica | Film | PVOH | altroa ^a | ADH | Citrico | Solub. (teo.) |
|-------------|--------|-------|---------------------|-------|---------|---------------|
| Nessuna | 151 mg | 11 mg | 4 mg | | | 15 mg |
| ADH | 161 mg | 11 mg | 4 mg | 10 mg | 0 | 25 mg |
| Ac. Citrico | 156 mg | 11 mg | 4 mg | 0 | 7 mg | 22 mg |

Nota: a) Sali solubili in acqua, usati come tamponi o attivatori durante la sintesi.

Attraverso l'analisi degli integrali dei segnali presenti nello spettro ¹H-NMR in D₂O è possibile calcolare il rapporto tra la quantità di PVOH e dell'attivante in soluzione. Il calcolo si basa sul rapporto tra gli integrali dei segnali caratteristici, nello specifico: 4 ppm per il PVOH (relativo al CH), circa 2.2 ppm per l'ADH (relativo a 2 gruppi CH₂) e il multipletto 2.7 – 3.1 ppm per acido citrico (relativo a 2 gruppi CH₂). È possibile convertire il rapporto molare in rapporto in peso utilizzando i PM dei vari composti (o dell'unità ripetitiva).

Unendo i dati NMR con i calcoli teorici della frazione solubile (Tabella 4) è possibile stimare la percentuale di polivinilaccol ancora solubile in acqua.

Tabella 4: Calcolo della percentuale di PVOH rilasciato dai film per estrazione in acqua a caldo.

| Modifica | Solub (sper.) | Rapporto segnali ¹ H-NMR ^a | PVOH calcolato | Recupero |
|-------------|---------------|-----------------------------------------------------|-------------------|----------|
| Nessuna | 15 mg | - | 11 mg | 100% |
| ADH | 20 mg | 2.0(4H) | 6 mg | 57% |
| Ac. Citrico | 15 mg | 6.9(4H) | 1 mg | 13% |

Nota: a) Rapporto tra le aree dei segnali degli attivatori rispetto al CH alcolico del PVOH a 4 ppm, tra parentesi il numero di idrogeni a cui si riferisce.

Una conferma qualitativa dell'avvenuta reticolazione deriva anche dall'osservazione del comportamento dei film ottenuti dalle diverse formulazioni. Infatti il campione tal quale si disperde in acqua al contrario dei film trattati con reticolanti.

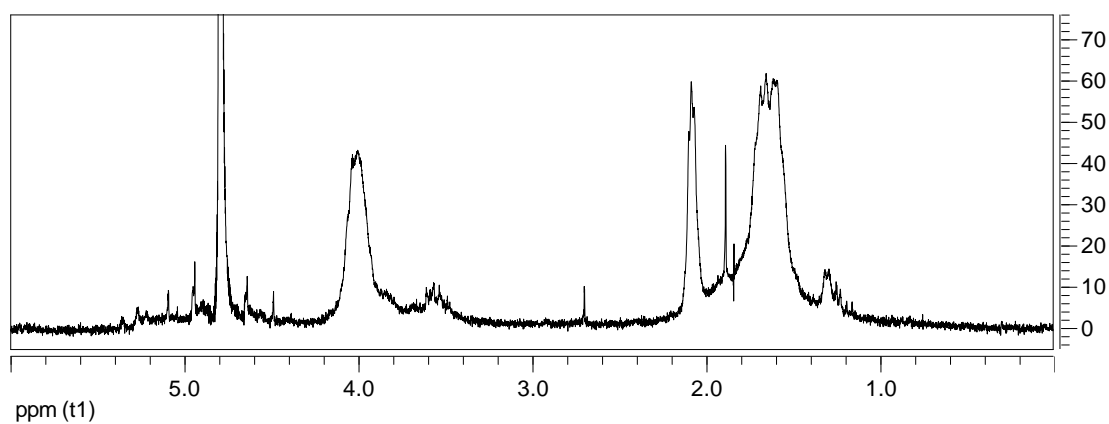


Figura 33: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O dell'estratto in acqua dal film di VAGE03 non modificato.

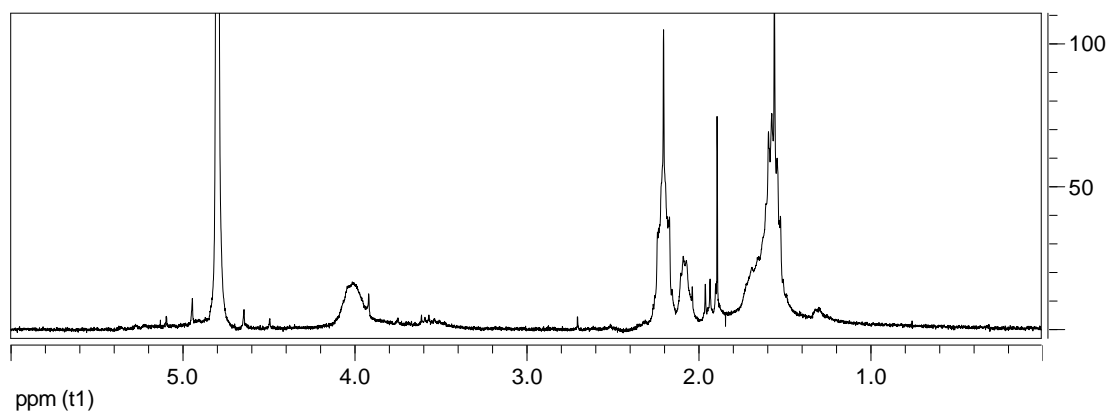


Figura 34: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O dell'estratto in acqua dal film di VAGE03 modificato con ADH.

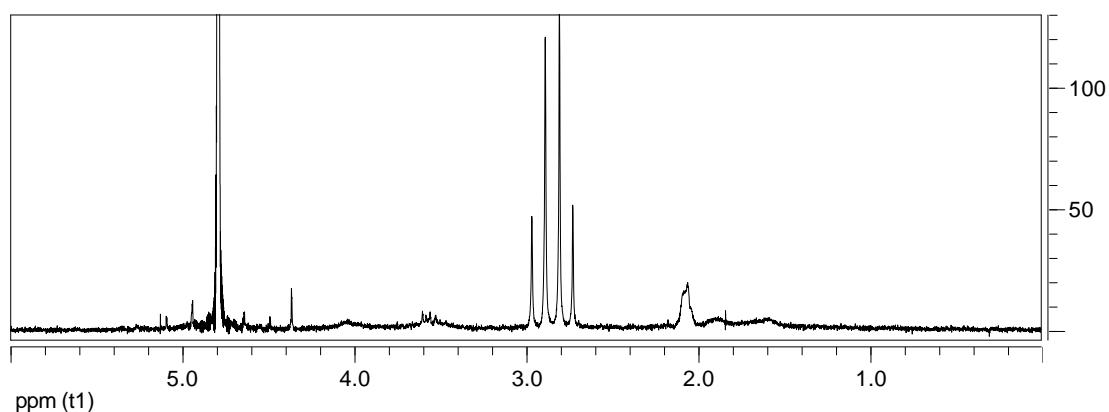


Figura 35: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O dell'estratto in acqua dal film di VAGE03 modificato con acido citrico.

3.1.4.5 VAGE: comportamento allo stoccaggio

Sulla dispersione VAGE03 sono state condotte anche prove di stoccaggio e di invecchiamento accelerato.

Per valutare la resistenza allo stoccaggio, aliquote di formulazione sono state conservate in situazioni climatiche diverse per un mese, prima di essere utilizzate per preparare un film. Per l'invecchiamento accelerato la dispersione è stata tenuta per 7 giorni a 65°C. Le prove di stoccaggio sono state effettuate anche sulle formulazioni modificate che hanno mostrato una buona compatibilità con l'agente reticolante, conservandole a temperatura ambiente per un mese.

La dispersione del copolimero senza additivi mostra una buona stabilità nel tempo (maggiore di 6 mesi) sia in ambiente climatizzato a 18°C che a 30°C. Il trattamento termico in stufa per una settimana a 65°C determina il collasso della dispersione: dal campione si recuperano due fasi ben distinte: una fase acquosa ed una solida bianca. Nello spettro ^1H -NMR in D_2O della fase acquosa (Figura 36), si identificano principalmente i segnali del prodotto di idrolisi dell'AGE libero (cfr. AGE-OH, Figura 4). Si tratta di una piccola parte di AGE che non ha reagito durante la sintesi e che, in seguito al trattamento termico, si è idrolizzata. Inoltre sono visibili alcuni segnali del PVOH (cfr. Figura 13), nella zona 1-2 ppm dove non ci sono sovrapposizioni con i segnali dell'AGE-OH.

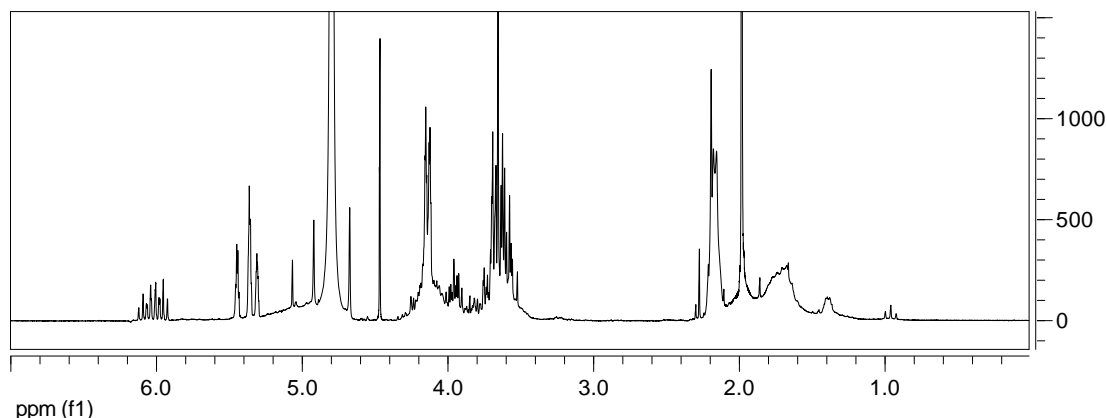


Figura 36: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in D_2O della frazione acquosa che si separa dopo aver tenuto la dispersione VAGE03 in stufa a 65°C per 7 giorni.

La fase solida, di consistenza grumosa, è costituita dal copolimero reticolato. La frazione ancora solubile in cloroformio è costituita da catene di copolimero, tuttavia, misurando il rapporto tra i segnali ^1H -NMR relativi al gruppo epossidico rispetto a quelli del vinilacetato risulta essere diminuita la quantità di anelli epossidici ancora chiusi, in accordo con una parziale idrolisi. La conferma della parziale

apertura dell'anello è visibile nello spettro ^{13}C -NMR (Figura 37) dove compare, oltre ai segnali dell'eossido chiuso, anche il segnale a 63 ppm relativo alla forma idrata dell'anello.

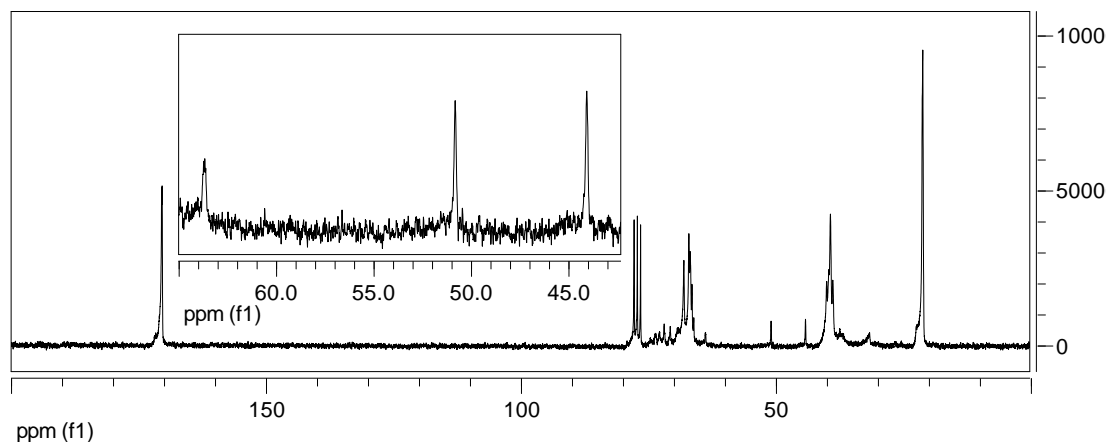
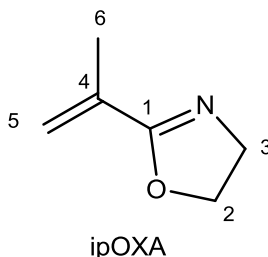


Figura 37: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 della frazione ancora solubile in cloroformio dopo aver tenuto la dispersione VAGE03 in stufa a 65°C per 7 giorni.

Nella Tabella 2 sono riportati anche i dati relativi alla stabilità nel tempo di alcune delle dispersioni modificate. Tutte le molecole che attivano il processo di apertura dell'anello limitano allo stesso tempo la vita della dispersione a non più di un mese. Le dispersioni modificate che superano il mese di stoccaggio sono quelle che mostrano scarsa attività nella reticolazione.

3.2 ipOXA (2-isopropenil-2-ossazolina)

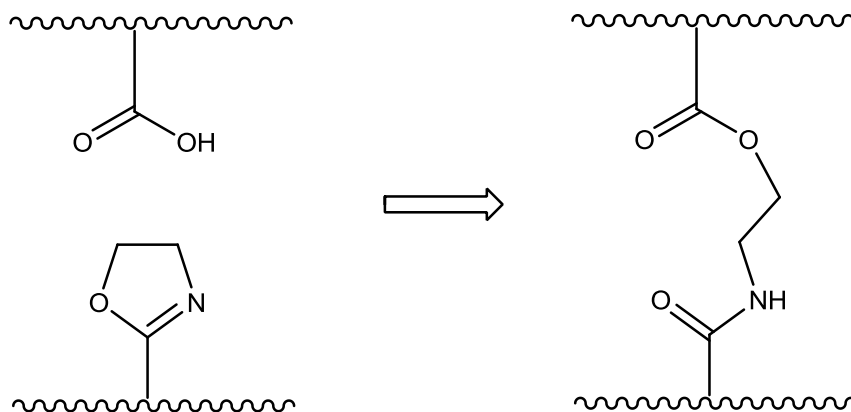
La 2-isopropenil-2-ossazolina [2-(Propen-2-il)-4,5-diidro-1,3-ossazolo, ipOXA] (Schema 17) è una molecola bifunzionale contenente come gruppi reattivi un doppio legame carbonio carbonio ed un anello ossazolinico.



Schema 17: 2-isopropenil-2-ossazolina (ipOXA).

Data la diversa natura dei suoi siti reattivi, questa molecola può polimerizzare sia via doppio legame, sia via anello (con o senza apertura del medesimo) [66] in funzione del tipo di catalizzatore utilizzato.

Molecole contenenti gruppi ossazolinici sono utilizzate come agenti reticolanti in quanto reagiscono facilmente con molti gruppi funzionali quali epossidi [67] oppure acidi carbossilici liberi [68] aldeidi, esteri, basi, ammine, isocianati, fenoli, tioli e sulfidi aromatici [69].



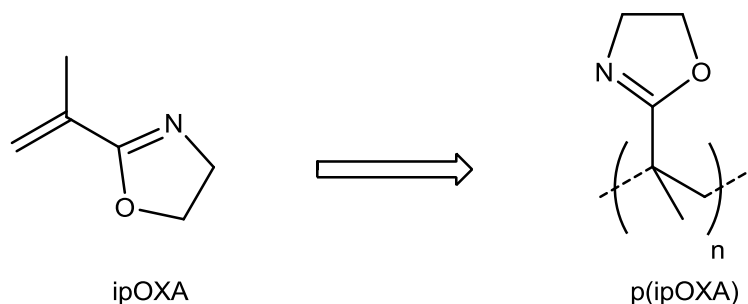
Schema 18: Reazione tra gruppi carbossilici e ossazolinici [74].

Possono essere preparate vinilossazoline a partire da composti naturali quali olio di lino, di soia, tallolio, ecc. [70] ed è possibile copolimerizzarle con monomeri insaturi, come stirene ed esteri acrilici o metacrilici [71, 72]. Tali sintesi sono state adattate anche per la tecnologia in dispersione acquosa [73]. Attualmente in commercio esistono formulazioni che sfruttano la reattività di polimeri contenenti

gruppi ossazolinici (ad esempio la linea EPOCROS prodotta dalla Nippon Shokubai). Come mostrato nello Schema 18, essi reagiscono con gruppi acidi formando ponti tra catene polimeriche, determinando la reticolazione della resina.

3.2.1 ipOXA: caratterizzazione dell'omopolimero

La 2-isopropenil-2-ossazolina possiede un doppio legame molto reattivo, infatti il prodotto commerciale contiene fenotiazina come inibitore di polimerizzazione. L'ossazolina è stata distillata a pressione ridotta prima delle prove di copolimerizzazione e conservata a -40°C . Anche nello stoccaggio a bassa temperatura si osserva tuttavia la formazione dell'omopolimero (Schema 19) corrispondente. Tale prodotto è solubile nel monomero ma può essere isolato [vedi 6.3.6] per semplice precipitazione in alcani a basso peso molecolare (ad esempio pentano o esano). La caratterizzazione dell'omopolimero così ottenuto è stata utilizzata sia per individuare i segnali caratteristici dell'anello in copolimeri con altri monomeri, sia per eseguire prove di reattività dell'anello stesso.



Schema 19: ipOXA monomero e omopolimero.

Dal confronto degli spettri $^1\text{H-NMR}$ tra ipOXA (Figura 38) e p(ipOXA) (Figura 39) in cloroformio si nota che la polimerizzazione è avvenuta per apertura del doppio legame, come confermato anche dalla letteratura [75, 76, 77]: il gruppo CH_2 del doppio legame diventa il metilene della catena polimerica ed i segnali relativi agli idrogeni si spostano dalla zona tra 5 e 6 ppm alla zona tra 1.5 e 2 ppm, mentre il metile subisce uno shift da circa 2 ppm a circa 1-1.4 ppm. I segnali sono doppi, a causa della diversa tatticità del polimero. I segnali relativi all'anello rimangono sostanzialmente invariati e subiscono soltanto uno spostamento a campi alti di circa 0.1 ppm.

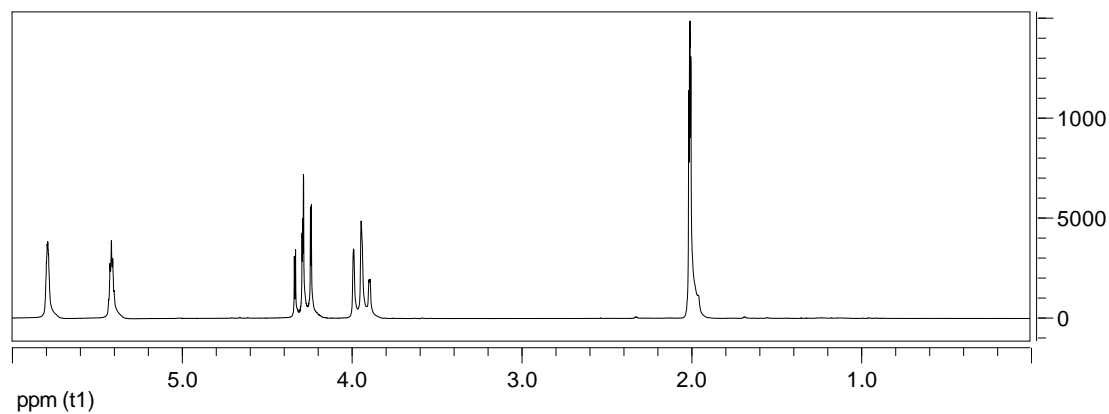


Figura 38: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 del monomero ipOXA.

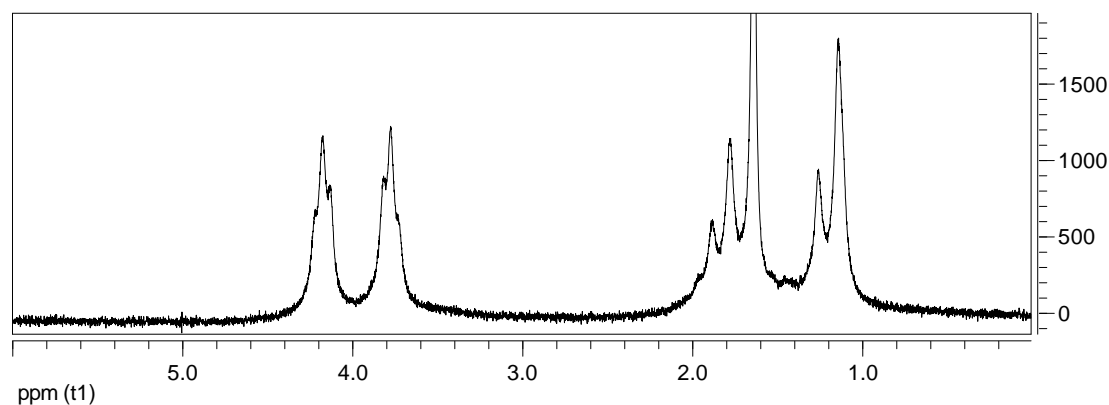


Figura 39: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 dell'omopolimero p(ipOXA). Il segnale a circa 1.6 ppm è acqua.

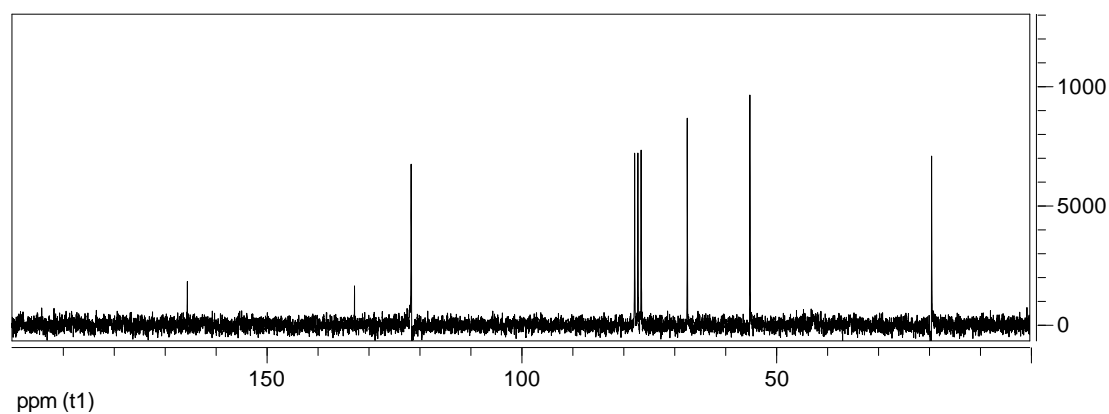


Figura 40: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 del monomero ipOXA.

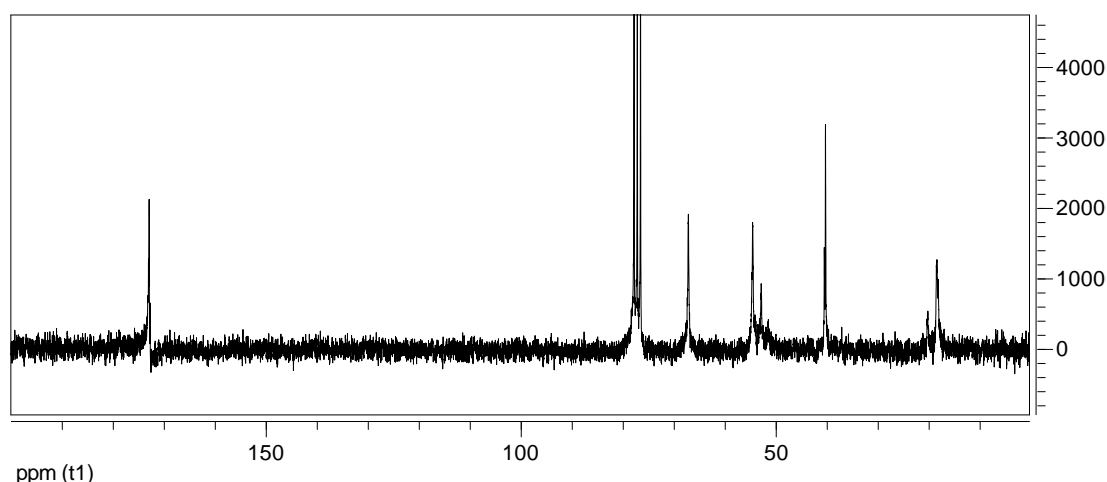


Figura 41: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 dell'omopolimero p(ipOXA).

Le medesime considerazioni possono essere fatte osservando gli spettri ^{13}C -NMR (Figura 40 e Figura 41). I segnali dell'anello ossazolinico e quelli del metile restano invariati (rispettivamente 67, 53 e 18 ppm). Al contrario i segnali relativi al doppio legame (132 e 122 ppm), in seguito alla formazione della catena, si spostano a campi alti. Per la corretta attribuzione è stato effettuato un esperimento bidimensionale di accoppiamento carbonio-idrogeno (gHSQC), che ha permesso di assegnare i segnali a 40 e 53 ppm rispettivamente al carbonio quaternario ed al CH_2 .

3.2.2 p(ipOXA): reattività con acido acetico

La reattività dell'omopolimero della 2-isopropenil-2-ossazolina è stata studiata per caratterizzare le variazioni spettroscopiche dovute ad un'eventuale reazione del gruppo ossazolinico. I prodotti in commercio sfruttano la reazione tra ossazolina e gruppi acidi. In questo caso è stato scelto come acido l'acido acetico. È stata quindi studiata mediante spettroscopia ^1H e ^{13}C -NMR la reattività di una soluzione del polimero in CDCl_3 in seguito ad aggiunte successive di acido acetico. L'evoluzione nel tempo dello spettro ^1H -NMR (Figura 42) mostra, in un primo momento, un leggero shift dei segnali relativi ai CH_2 legati rispettivamente all'azoto (da 3.75 a 3.80 ppm) ed all'ossigeno (da 4.15 a 4.22 ppm) a campi bassi. Successivamente si assiste all'apertura dell'anello evidenziata dalla comparsa di deboli segnali a 3.36, 4.10 e 6.62 ppm che aumentano di intensità col procedere delle aggiunte di acido. In particolare il segnale a circa 7 ppm, attribuibile all'amide primaria che si forma per apertura dell'anello, subisce un ulteriore spostamento a campi bassi probabilmente dovuto alla protonazione dell'azoto ammidico.

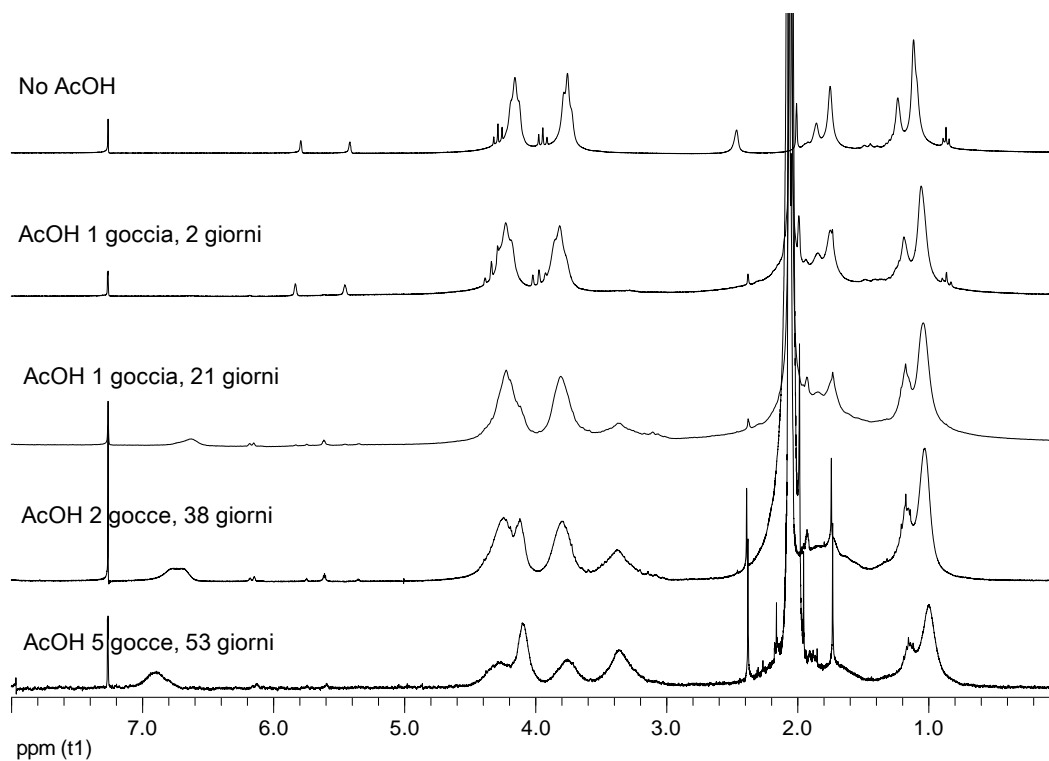


Figura 42: Spettro ^1H -NMR a 200MHz della reazione di p(ipOXA) con AcOH in CDCl_3 .

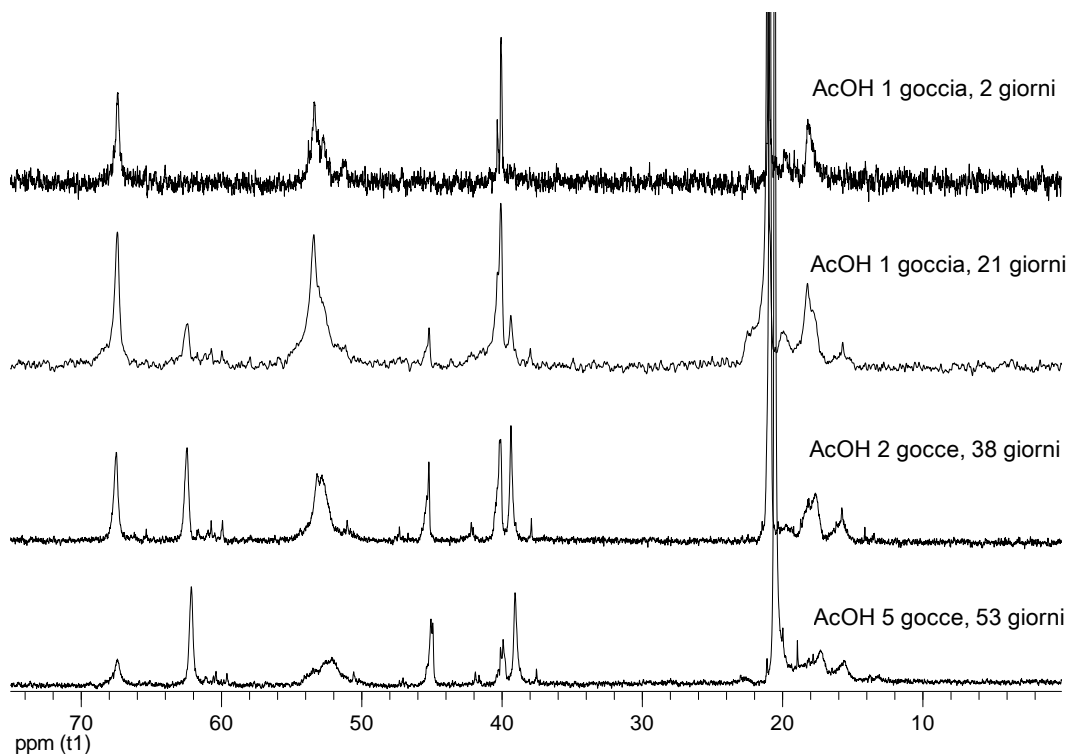


Figura 43: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz della reazione di p(ipOXA) con AcOH in CDCl_3 .

La reazione è stata seguita anche attraverso spettroscopia ^{13}C -NMR (Figura 43). Anche in questo caso è ben visibile l'effetto che l'apertura dell'anello ha sui segnali ^{13}C . Lo spostamento maggiore è sempre sui CH_2 legati rispettivamente all'ossigeno (da 67 a 63 ppm) ed all'azoto (da 53 a 45 ppm), mentre uno shift più contenuto è osservabile per il carbonio quaternario (da 40 a 39 ppm). Lo shift del carbonio legato all'azoto (N-CH_2), permette inoltre di evidenziare il segnale del carbonio CH_2 di catena a 52 ppm.

Infine è riportata l'analisi FT-IR (Figura 44) del polimero prima e dopo la reazione con acido acetico.

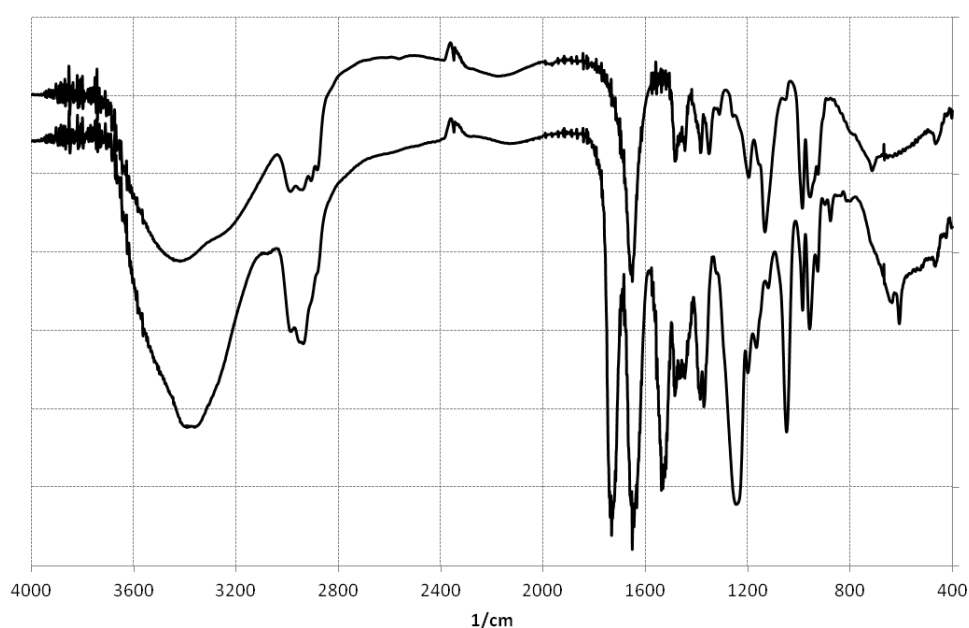


Figura 44: Reattività del p(ipOXA) con acido acetico. FT-IR del polimero (sopra) e del prodotto della reazione (sotto).

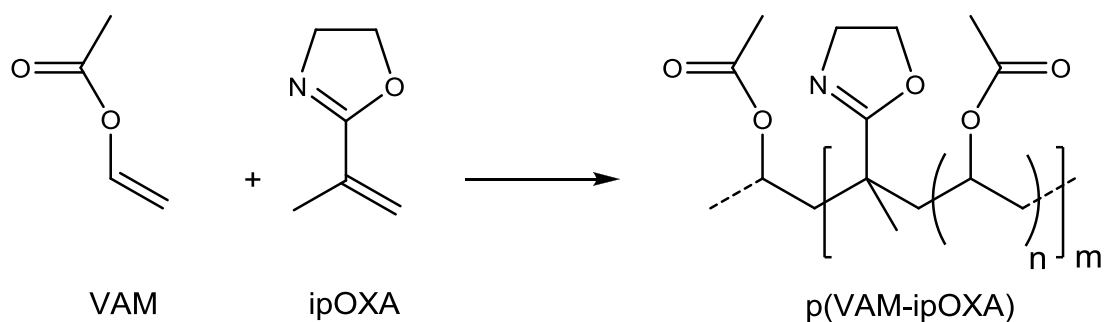
Dal confronto dei due spettri è evidente, a parte la comparsa di bande di assorbimento attribuibili all'acetato [1732 cm^{-1} (C=O); 1243 cm^{-1} (CO-O-C); 1049 cm^{-1} (C-O)], la comparsa dello stretching a 1537 cm^{-1} tipico delle ammidi primarie. Sono meno evidenti le variazioni spettrali legate all'apertura dell'anello: indebolimento delle vibrazioni di "ring breathing" (990 , 961 e 923 cm^{-1} ; cfr. Kagiya e Matsuda [76]) e della banda a 1130 cm^{-1} legata allo stretching C-O-C etere.

La necessità di una caratterizzazione spettroscopica così ampia deriva dal bisogno di avere riferimenti utili per caratterizzare la reattività del copolimero tra VAM ed ipOXA, dove la percentuale del secondo comonomero è estremamente bassa. È essenziale quindi trovare

parametri diagnostici, che non siano soggetti alle interferenze del monomero prevalente.

3.2.3 ipOXA: copolimero con vinilacetato, *p*(VAM-ipOXA)

Come per il monomero AGE si è proceduto alla sintesi in solvente del copolimero tra vinilacetato e 2-isopropenil-2-ossazolina (Schema 20).



Schema 20: Sintesi del copolimero tra VAM e ipOXA.

Sono state eseguite diverse prove variando la temperatura di reazione, la quantità di catalizzatore utilizzato ed i tempi di aggiunta dei monomeri, ma in tutti i casi si è osservata una prevalente reattività del monomero ipOXA e non è stato possibile ottenere un copolimero con un rapporto VAM:ipOXA di 10:1. A titolo d'esempio è riportata la caratterizzazione del prodotto di reazione ottenuto per aggiunte successive di VAM, ipOXA e AIBN (come catalizzatore) in metanolo nell'arco di 90 minuti, mantenendo la reazione a 65°C e post aggiunta di catalizzatore con riscaldamento a 80°C per 5:30 ore. Come si può osservare dai dati spettroscopici il segnale $^1\text{H-NMR}$ a 4.8 ppm relativo al vinilacetato è molto piccolo rispetto ai segnali a 4.2 ppm e 3.8 ppm dell'ossazolina (cfr. Figura 45 con Figura 9), valutando gli integrali di questi segnali è possibile stabilire che il rapporto tra le unità monomeriche VAM:ipOXA è pari a circa 1:2. La bassa quantità di vinilacetato presente nel polimero è confermata anche via FT-IR (Figura 46), infatti l'intensità della banda a circa 1740 cm^{-1} (C=O stretching relativo all'acetato nel gruppo estere) è paragonabile a quella del C=N stretching dell'anello ossazolinico a circa 1650 cm^{-1} .

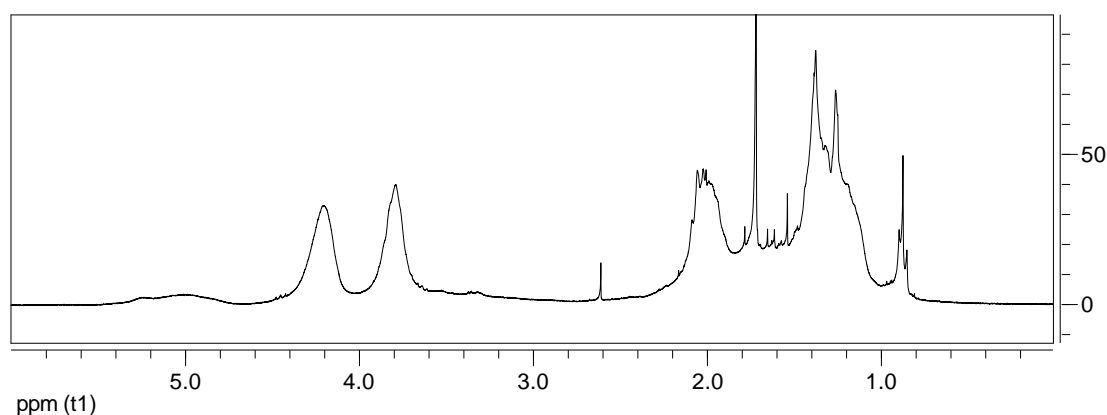


Figura 45: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 di un tentativo di copolimerizzazione tra VAM e ipOXA.

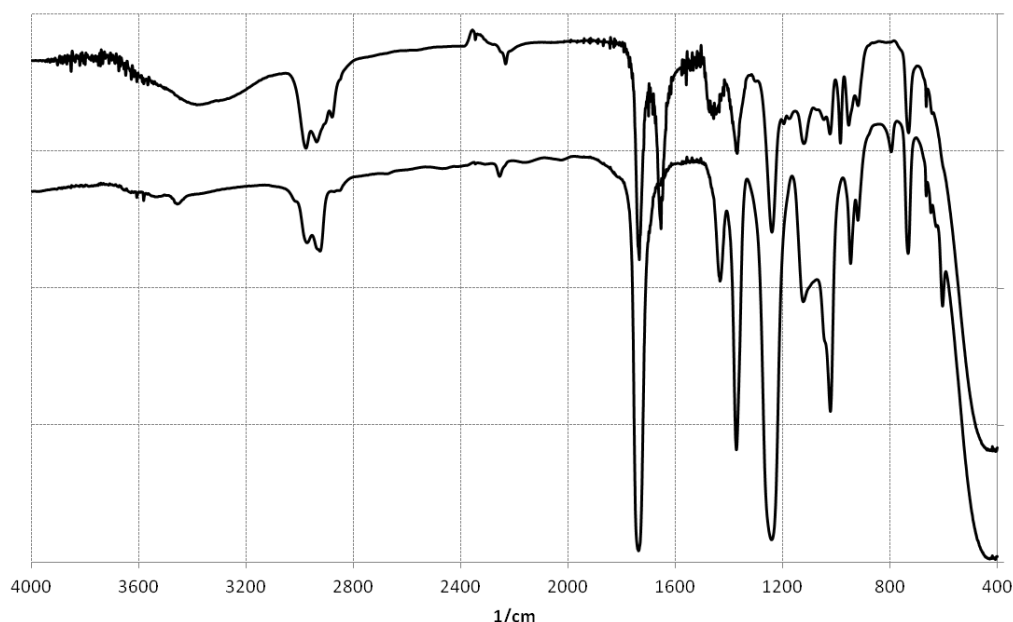


Figura 46: Confronto tra gli spettri FT-IR del tentativo di copolimerizzazione VAM-ipOXA (sopra) e il polivinilacetato (sotto).

La difficoltà nell'ottenere un copolimero tra il VAM e l'ipOXA è attribuibile alla differente reattività dei monomeri, che favorisce la polimerizzazione del composto con il doppio legame più reattivo. Per favorire la copolimerizzazione con il vinilacetato è stato quindi deciso di provare a sintetizzare un terpolimero. Infatti, considerando la capacità dei monomeri acrilici di copolimerizzare sia con il vinilacetato che con l'ipOXA, sono state eseguite delle prove di polimerizzazione in presenza di un terzo monomero, con reattività intermedia tra l'ossazolina ed il vinilacetato. Sono state condotte delle

prove in presenza di metil metacrilato, stirene e glicidil metacrilato. Anche in questi casi tuttavia sono stati ottenuti dei polimeri poveri in vinilacetato, costituiti quasi esclusivamente dai monomeri più reattivi.

Caratterizzando mediante spettroscopia ^1H -NMR i prodotti delle prove di sintesi effettuate emerge che:

- l'aggiunta simultanea di VAM e ipOXA porta ad un prodotto molto simile all'omopolimero p(ipOXA) con un basso contenuto di VAM;
- l'utilizzo di un terzo monomero (di tipo acrilico o stirene) porta ad un prodotto costituito quasi esclusivamente dall'ipOXA e dal terzo monomero;
- l'aggiunta di ipOXA successiva al VAM porta ad un polivinilacetato essenzialmente privo di comonomero;

In base alle evidenze sperimentali sopra riportate è stata eseguita una sintesi [vedi 6.3.7] in cui l'aggiunta dell'ipOXA è stata effettuata dopo aver introdotto l'80% del VAM. Dopo 24 ore di reazione è stato finalmente isolato, con resa soddisfacente, un polivinilacetato contenente unità ossazoliniche. Dall'analisi ^1H -NMR (Figura 47), dove sono ben visibili i segnali relativi all'anello ossazolinico, è stato stimato un inserimento del secondo monomero di circa il 5%. A causa della bassa percentuale di ossazolina all'interno del polimero, nello spettro ^{13}C -NMR (Figura 48) è possibile attribuire in maniera univoca soltanto il segnale a 54 ppm relativo sia al gruppo NCH_2 che al carbonio quaternario di catena appartenenti al monomero ipOXA.

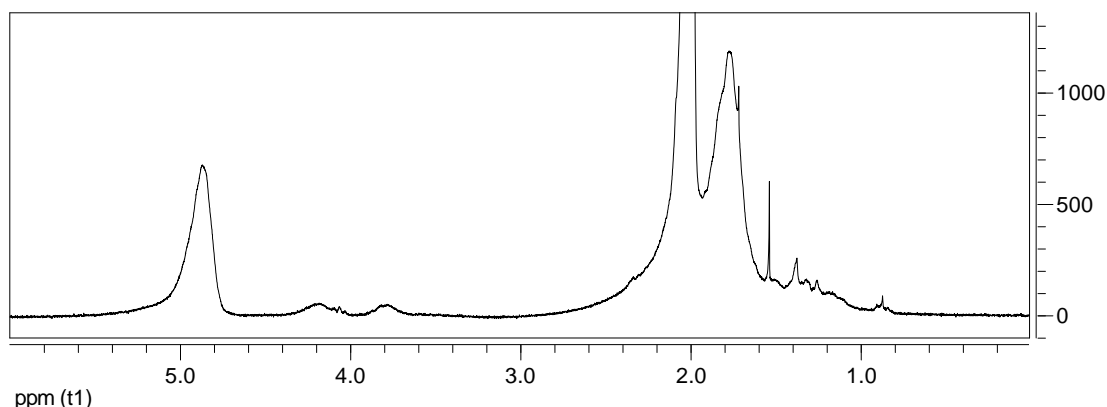


Figura 47: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 del copolimero p(VAM-ipOXA).

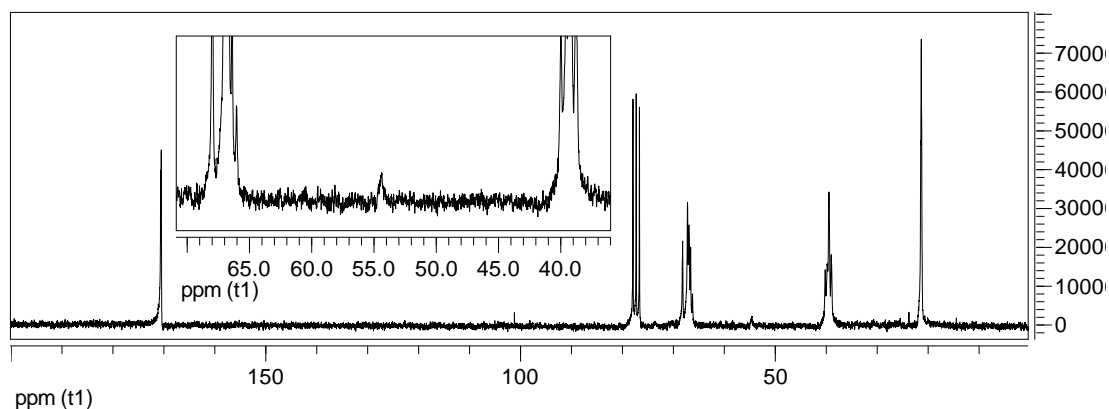


Figura 48: Spettro ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 del copolimero p(VAM-ipOXA).

Nello spettro FT-IR (Figura 49) si osservano bande attribuibili al gruppo funzionale ossazolo. Infatti l'inserimento del comonomero all'interno del polimero è evidenziabile attraverso la presenza della banda a 1654 cm^{-1} relativo allo stretching $\text{C}=\text{N}$ dell'anello. Non si osserva l'apertura dell'anello in quanto il copolimero non ha bande nella zona tra 1500 e 1600 cm^{-1} , dove cadono gli NH stretching diagnostici per l'eventuale formazione di ammide primaria.

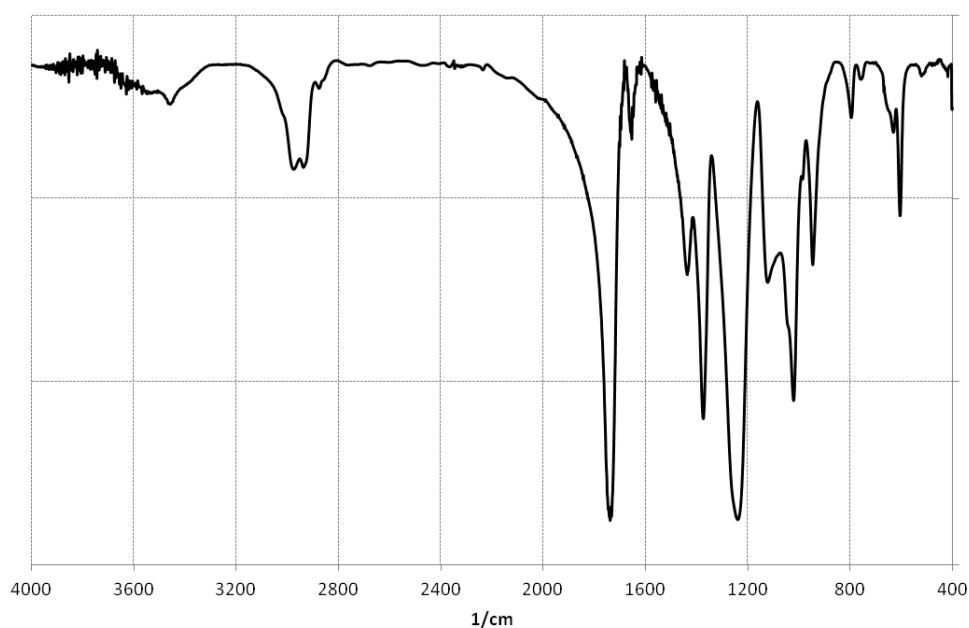


Figura 49: Spettro FT-IR in pasticca di KBr del copolimero p(VAM-ipOXA).

3.2.4 *p(VAM-ipOXA)*: reattività con diacidi

Per valutare la reattività del gruppo ossazolo con gruppi acidi e la conseguente formazione di prodotti di condensazione è stato deciso di utilizzare dei composti contenenti 2 o più residui acidi. In questo caso, le molecole acide possono formare dei ponti tra le catene di polimero determinando la reticolazione della massa polimerica. Le molecole utilizzate sono: acido adipico, acido tartarico e un copolimero tra VAM e acido itaconico [vedi 6.3.8].

La prova di reticolazione è stata effettuata aggiungendo gli acidi ad una soluzione in metanolo del polimero *p(VAM-ipOXA)*. Dopo aver miscelato i componenti, un'aliquota di ognuna delle soluzioni è stata depositata su vetro e lasciate filmare. Un'altra parte invece è stata mantenuta a 60°C per 2 ore prima di essere deposta. Dopo tre giorni i 6 film così formati sono stati prelevati e caratterizzati via FT-IR sul solido e via $^1\text{H-NMR}$ sulla frazione ancora solubile in metanolo.

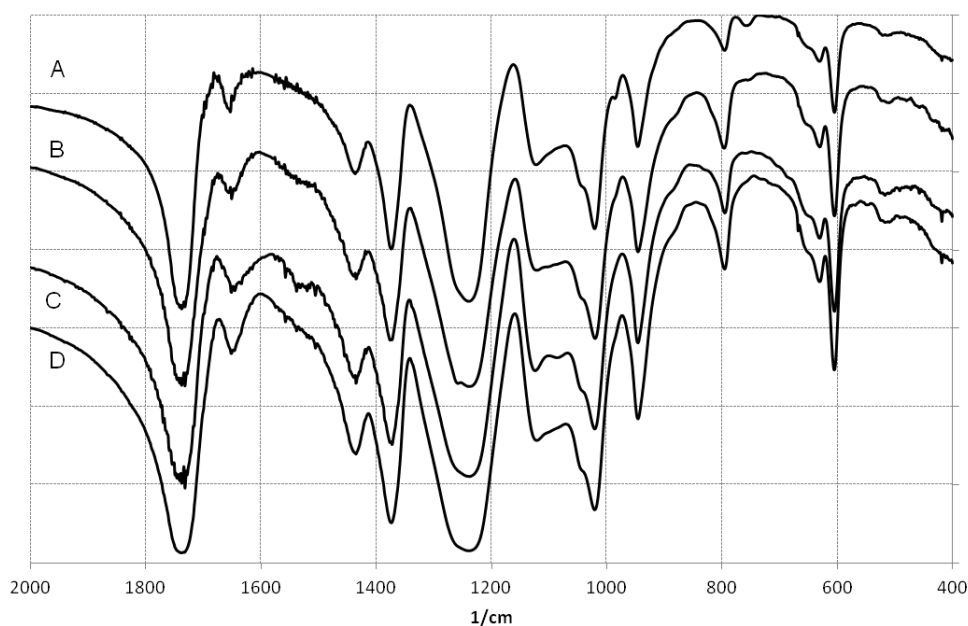


Figura 50: Spettri FT-IR dei film ottenuti per deposizione da soluzioni di *p(VAM-ipOXA)* senza trattamento termico. (A) solo polimero, (B) con acido adipico, (C) con acido tartarico e (D) con il copolimero *p(VAM-Ita)*.

In Figura 50 sono riportati gli spettri FT-IR dei campioni delle miscele non trattate termicamente. Nella prova con acido tartarico (linea C) è ben visibile la banda di assorbimento a circa 1540 cm^{-1} relativa all'amide primaria, mentre è assente o quasi nelle prove con acido adipico e *p(VAM-Ita)*. Il trattamento termico di 2 ore sembra non

avere effetto sui campioni che mostrano spettri FT-IR uguali a quelli registrati senza riscaldamento (Figura 51).

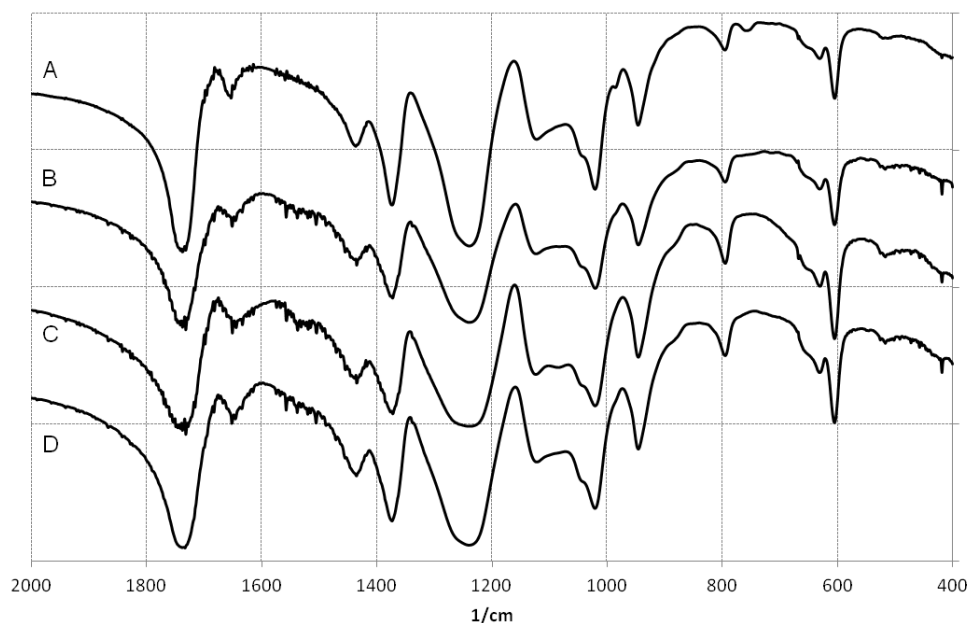


Figura 51: Spettri FT-IR dei film ottenuti per deposizione da soluzioni di p(VAM-ipOXA) dopo trattamento termico. (A) solo polimero, (B) con acido adipico, (C) con acido tartarico e (D) con il copolimero p(VAM-Ita).

L'avvenuta reticolazione per il campione contenente acido tartarico è confermata anche dall'analisi NMR: nella stessa fase di preparazione delle soluzioni in metanolo è stato possibile evidenziare un diverso aspetto delle soluzioni (Figura 52). Nel campione C [p(VAM-ipOXA) + acido tartarico] è evidente un corpo di fondo insolubile.

Confrontando gli spettri $^1\text{H-NMR}$ (Figura 53) è possibile riscontrare la presenza dei segnali relativi all'anello ossazolinico (4.3 e 3.8 ppm) in tutti i campioni escluso quello contenente l'acido tartarico. In quest'ultimo caso la frazione di film ancora solubile in metanolo è costituita esclusivamente da polivinilacetato, presente come componente secondario nel p(VAM-ipOXA).

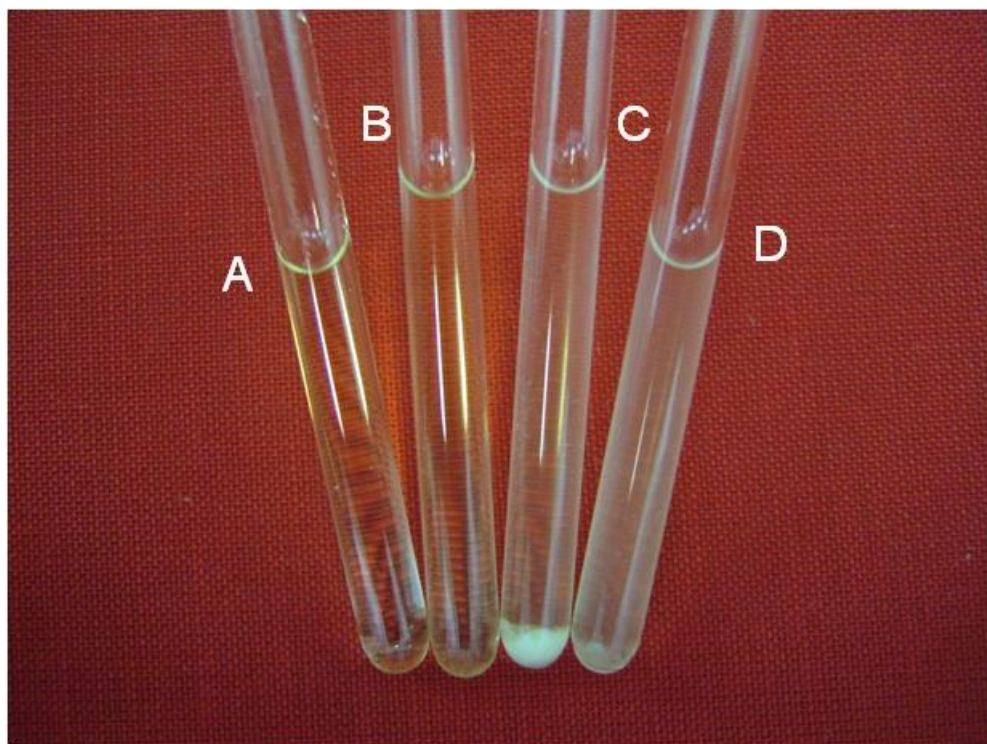


Figura 52: Tubi NMR contenuti i film derivanti da stesura delle soluzioni di p(VAM-ipOXA) dopo trattamento termico. (A) solo polimero, (B) con acido adipico, (C) con acido tartarico e (D) col copolimero p(VAM-Ita).

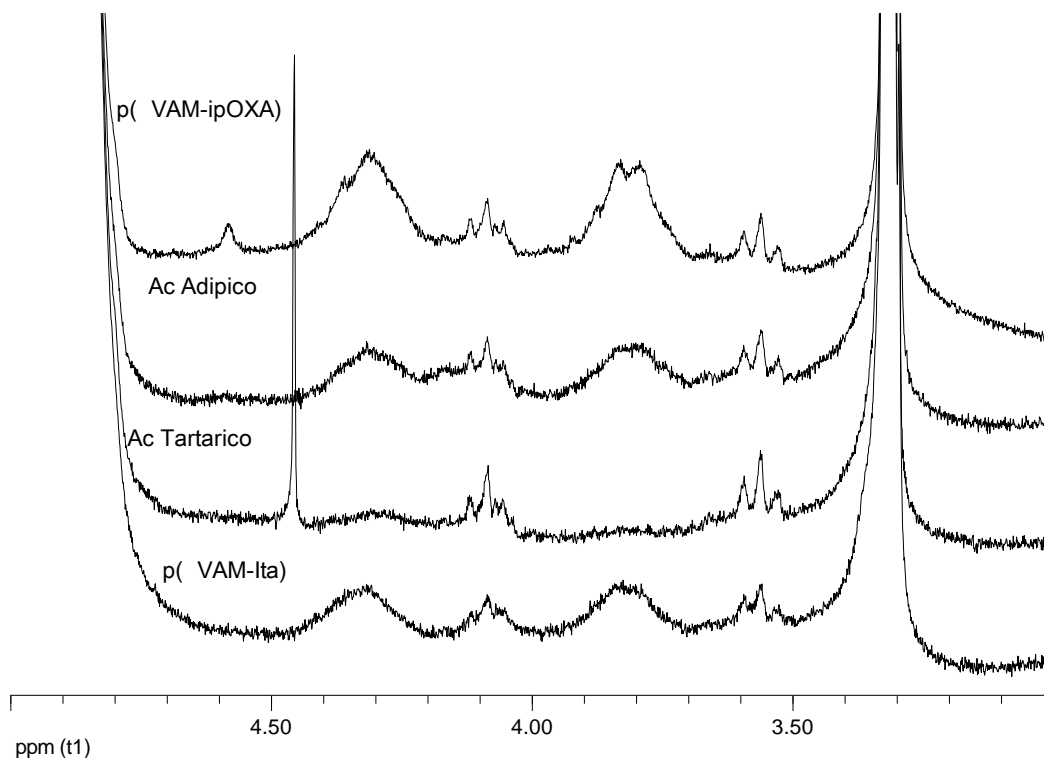


Figura 53: Spettri ^1H -NMR a 200MHz in CD_3OD delle frazioni solubili dei film ottenuti da soluzioni scaldate a 60°C per 2 ore di p(VAM-ipOXA) tal quale o addizionato con acido adipico, acido tartarico e con il copolimero p(VAM-Ita).

3.2.5 *p(VAM-ipOXA)*: reattività con *K-polymer*

Sono state effettuate prove di reattività utilizzando un PVOH contenente gruppi carbossilici. Esistono infatti in commercio dei polivinilalcoli modificati con gruppi acidi liberi. In questo caso l'apertura del gruppo ossazolinico potrebbe legare direttamente le catene di PVOH rendendolo insolubile in acqua.

È stato condotto un esperimento in cui una miscela 1:1 di *p(VAM-ipOXA)* e *K-polymer* sciolta in metanolo/acqua è stata mantenuta per giorni a 60°C e sono stati prelevati campioni a 20, 40 e 120 ore. Il solvente è stato allontanato per lenta evaporazione e sono stati analizzati i film mediante spettroscopia FT-IR ed NMR. Dal confronto degli spettri FT-IR (Figura 54) si nota la comparsa della banda a circa 1560 cm⁻¹ tipica delle ammidi primarie e diagnostica dell'apertura dell'anello ossazolinico. Analizzando, mediante spettroscopia ¹H-NMR, la frazione solubile in cloroformio del film a fine trattamento non si riscontrano i segnali dell'anello ossazolinico (Figura 55). Questo risultato è compatibile con la formazione di un addotto tra il polimero ed il *K-polymer* insolubile in cloroformio. Tuttavia, mentre il copolimero rimane completamente bloccato all'interno del film, una frazione del polivinilalcol, non coinvolta nella formazione dell'addotto, rimane ancora solubile in acqua (Figura 56).

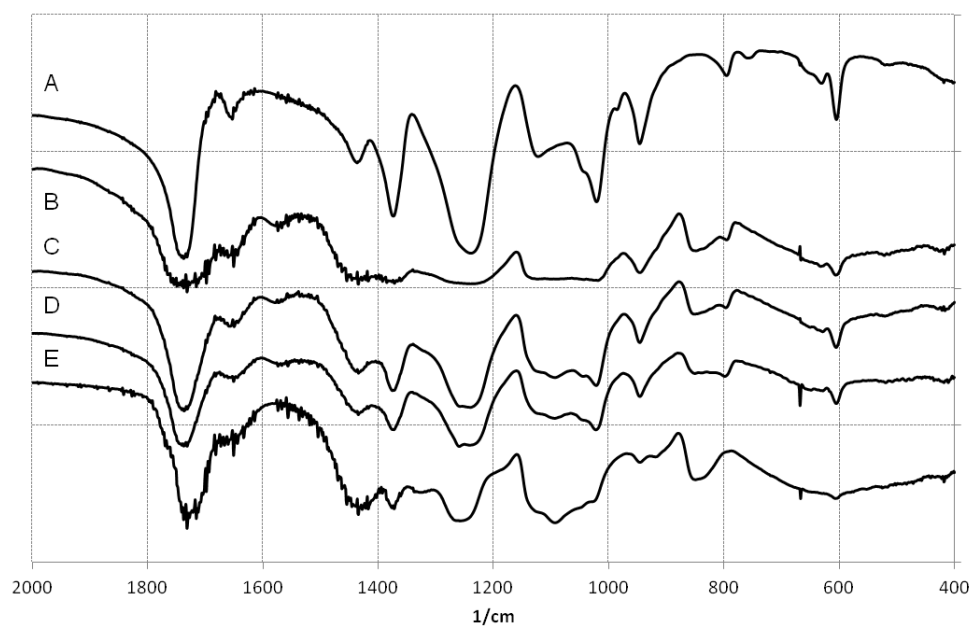


Figura 54: Confronto tra spettri FT-IR: p(VAM-ipOXA) (A); film ottenuti dalla reazione tra p(VAM-ipOXA) e K-polymer in metanolo a 60°C dopo 20 (B), 40 (C) e 120 ore (D); K-polymer (E).

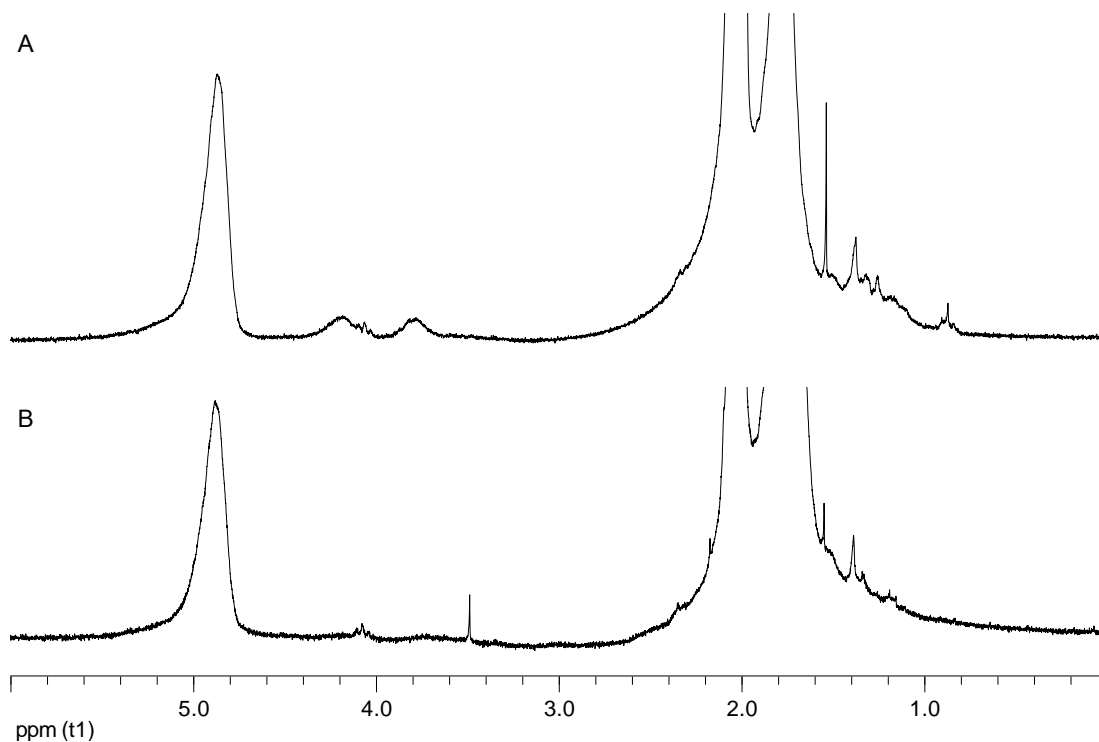


Figura 55: Spettri ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 di: p(VAM-ipOXA) (A); frazione solubile della reazione tra il copolimero e il K-polymer, dopo 120 ore a 60°C (B).

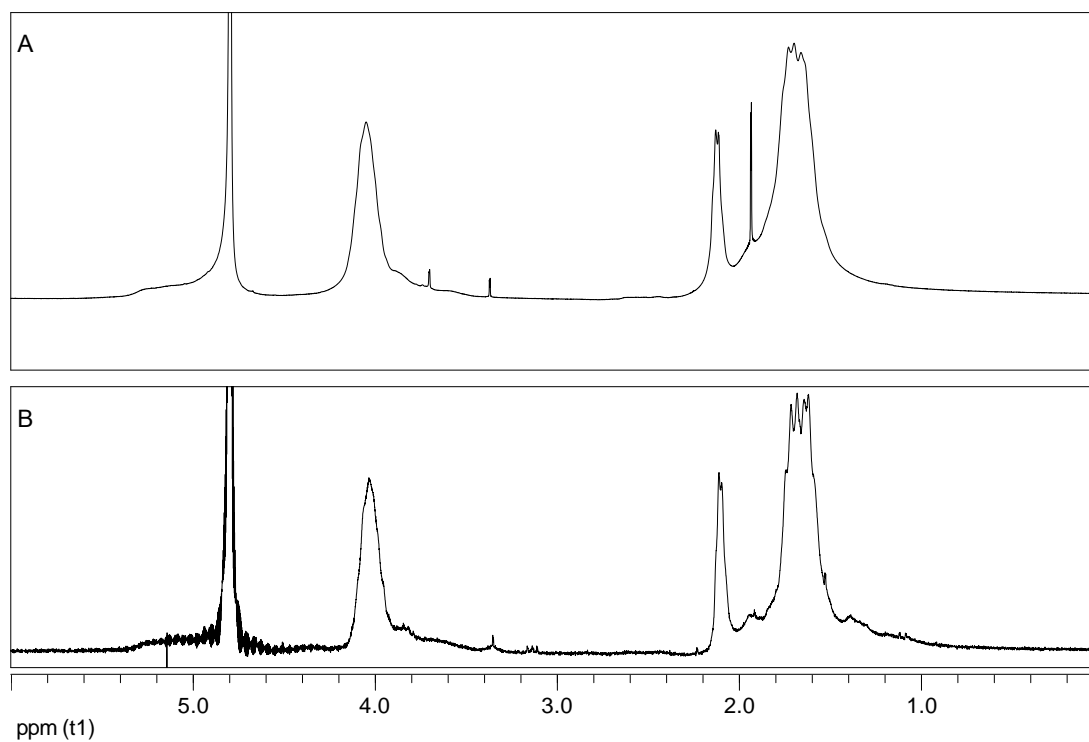
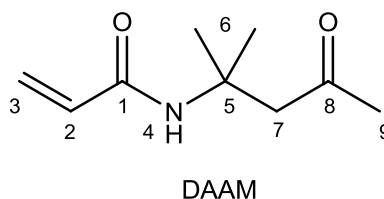


Figura 56: Spettri ^1H -NMR a 200MHz in D_2O di: K-polymer (A); frazione solubile della reazione tra il copolimero e il K-polymer, dopo 120 ore a 60°C (B).

3.3 DAAM (diacetone-acrilammide)

La diacetone-acrilammide [o N-(1,1-dimetil-3-ossobutil)acrilammide, Schema 21] è una molecola bifunzionale. Nonostante fosse stata individuata e proposta come comonomero più di 40 anni fa da Coleman [78, 79], il suo utilizzo in campo industriale è abbastanza recente [80], ed è principalmente legato alla reattività del gruppo chetonico con la diidrazide adipica (ADH) [81]. In particolare i sistemi reticolanti DAAM-ADH sono utilizzati per aumentare le prestazioni di resine acriliche nel campo degli adesivi [82] degli inchiostri [83] e nel tessile [84].



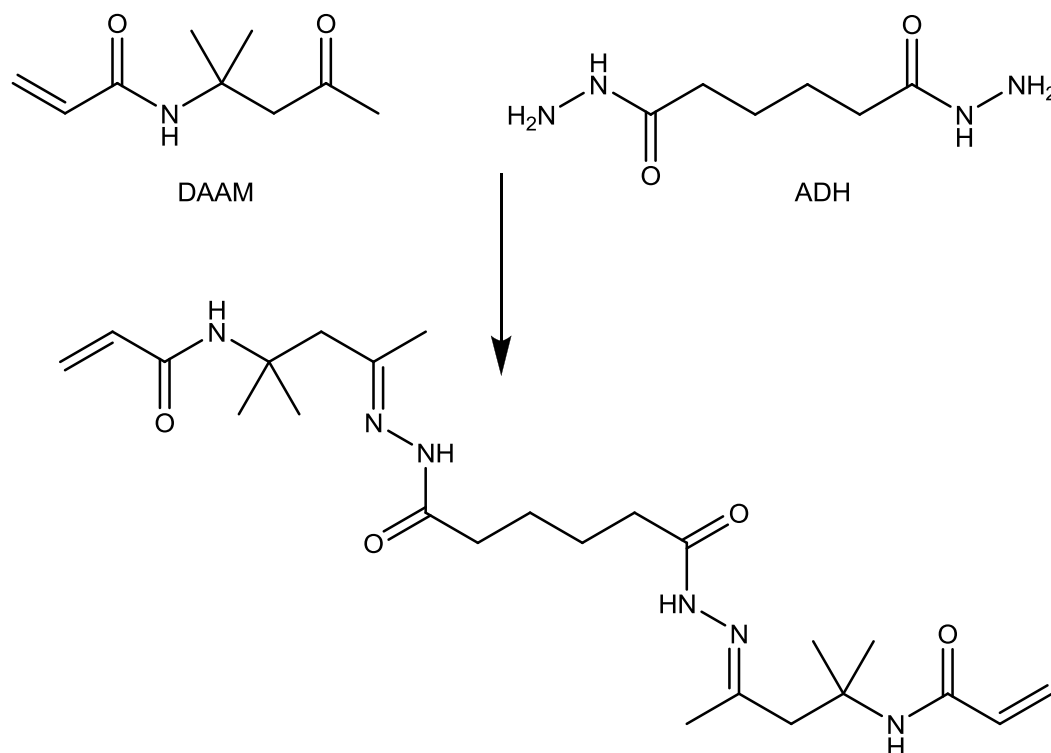
Schema 21: Diacetone acrilammide (DAAM).

Il successo di questa tecnologia di reticolazione si basa sulla possibilità di produrre formulazioni monocomponenti, con lunga vita di stoccaggio. Inoltre la reazione di condensazione non richiede particolari trattamenti termici e non rilascia nell'ambiente molecole tossiche [85]. In studi molto recenti è riportato l'utilizzo di questo sistema anche in polimeri a base vinilacetato [86].

3.3.1 DAAM: reazione con ADH

La formazione di un addotto tra DAAM e ADH è nota in letteratura [85], tuttavia la caratterizzazione dell'addotto si limita alla sola spettroscopia FT-IR mentre in questo studio i prodotti sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia NMR.

Confrontando lo spettro FT-IR del prodotto con quelli dei reagenti (Figura 57) è possibile identificare le bande diagnostiche dell'avvenuta reazione di condensazione.



Schema 22: Reazione tra DAAM e ADH.

Nello spettro del DAAM (curva A) sono presenti le bande attribuibili allo stretching (3283 cm^{-1}) ed al bending del legame N-H (1557 cm^{-1}), quelle attribuibili allo stretching del CO carbonilico (1717 cm^{-1}), del CO ammidico (1657 cm^{-1}) e del doppio legame C=C (1622 cm^{-1}). Nello spettro FT-IR dell'ADH (curva B) sono invece identificabili le bande attribuibili allo stretching N-H relativo sia all' NH_2 (3316 cm^{-1}) che all' NH (3289 cm^{-1}) e la deformazione N-H a 1533 cm^{-1} del gruppo NH_2 .

Nello spettro dell'addotto scompaiono le bande attribuibili allo stretching N-H del gruppo NH_2 dell'ADH ed allo stretching del CO carbonilico del DAAM, mentre lo stretching del legame immidico (C=N, circa 1680 cm^{-1}) non è rilevabile a causa della sovrapposizione con il CO carbonilico dell'ammide (DAAM) e dell'idrazide (ADH). La banda attribuibili allo stretching del doppio legame C=C è ancora visibile, ma la sua intensità diminuisce rispetto a quella del bending a 1548 cm^{-1} dell'ammide primaria e dell'idrazide.

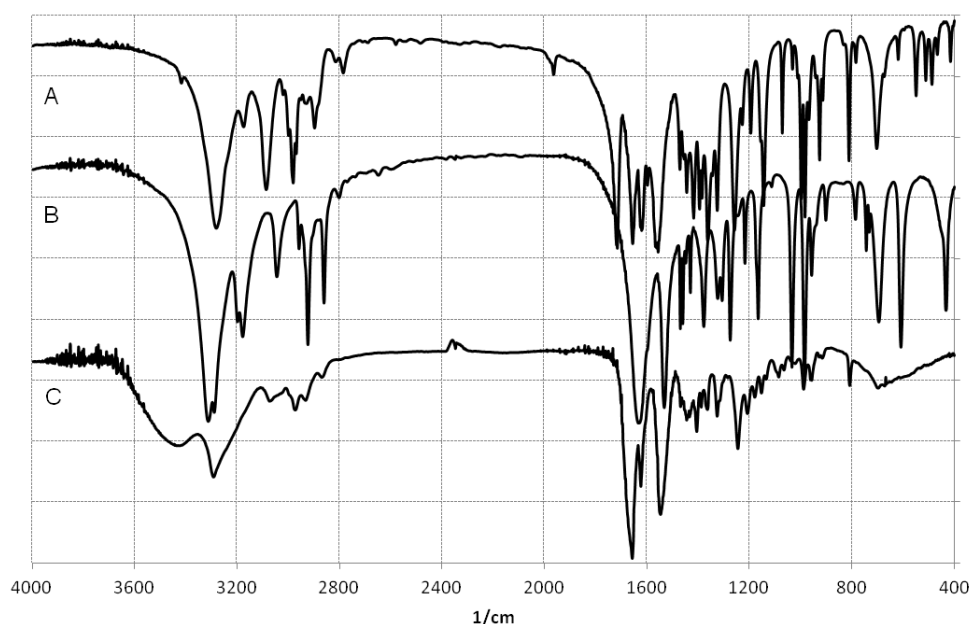


Figura 57: Confronto tra gli spettri FT-IR di: DAAM (A); ADH (B); addotto DAAM-ADH (C).

Sono stati registrati gli spettri ^1H -NMR e ^{13}C -NMR in DMSO-d_6 del prodotto di condensazione tra DAAM e ADH. Tuttavia l'attribuzione completa dei segnali NMR risulta difficile a causa della complessità degli spettri, imputabile alla formazione di isomeri. Infatti la formazione del doppio legame $\text{C}=\text{N}$ può generare due diastereoisomeri (E e Z), come riportato in letteratura [87, 88]. Tuttavia, per confermare la formazione dell'addotto e caratterizzarlo, è sufficiente verificare che:

- Nello spettro ^1H -NMR (Figura 58) scompare il segnale a circa 4 ppm relativo al gruppo NH_2 dell'ADH, coinvolto nella formazione del legame $\text{C}=\text{N}$ dell'idrazone, si osserva inoltre lo shift del segnale relativo al gruppo NH della diidrazide da 8.9 a 9.9 ppm. I segnali del doppio legame acrilico del DAAM restano pressoché invariati, mentre si osserva uno shift a campi alti dei segnali attribuibili ai metili (rispettivamente da 2.0 a circa 1.7 ppm e da 1,3 a 1,2 ppm) e del CH_2 adiacente al gruppo $\text{C}=\text{N}$.
- Nello spettro ^{13}C -NMR (Figura 59) scompare il segnale a 207 ppm del carbonile chetonico mentre i segnali relativi al metile ed al CH_2 a lui adiacenti subiscono uno shift a campi alti (rispettivamente da 32 a 18 ppm e da circa 51 a 47 ppm);

restano pressoché invariati i segnali del doppio legame e del CO ammidico.

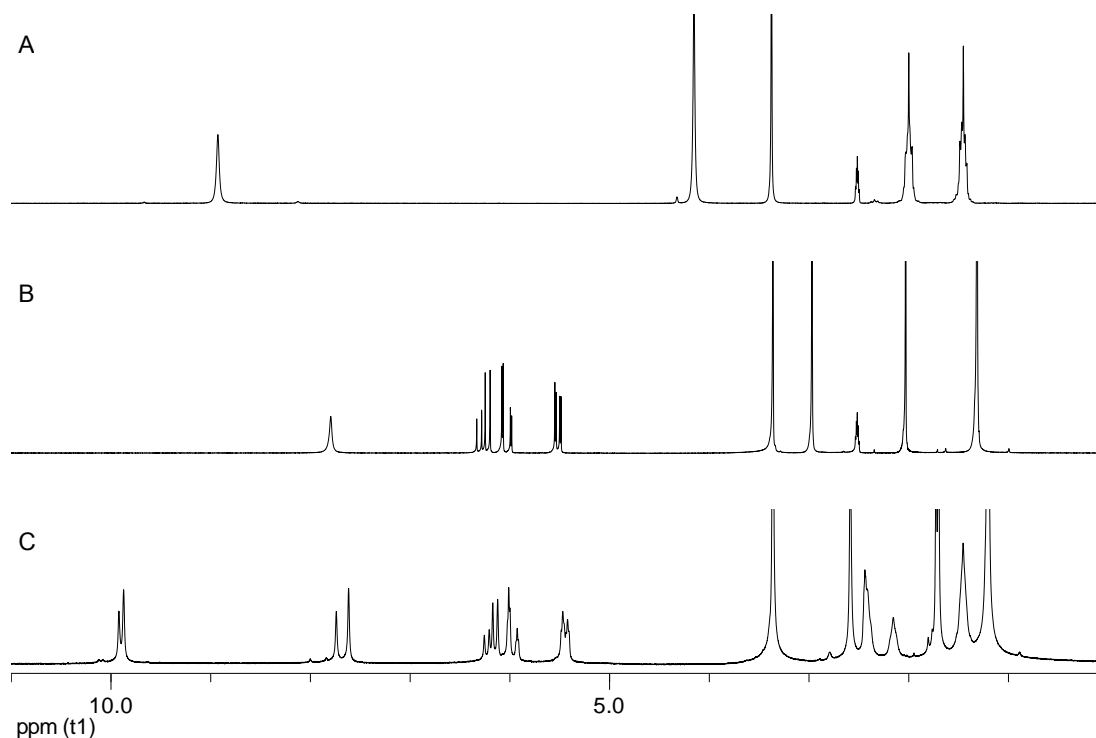


Figura 58: Spettri ^1H -NMR a 200MHz in DMSO-d_6 di: ADH (A), DAAM (B), addotto DAAM-ADH (C) (il segnale a 3.3 ppm è acqua).

Sia nello spettro ^1H -NMR che nel ^{13}C -NMR dell'addotto è presente un numero di segnali maggiori del previsto. Infatti il segnale relativi agli NH ammidico e idrazidico sono doppi (rispettivamente 7.7 e 7.8 ppm e 9.9 e 10.1 ppm), come i segnali dei CH_2 adiacenti al gruppo CONH dell'ADH (2.2 e 2.5) ed al gruppo $\text{C}=\text{N}$ del DAAM (2.7 e 2.9 ppm). Anche nello spettro ^{13}C -NMR si ritrovano segnali doppi per 6 carboni, tra cui il CO dell'ADH (175 e 168 ppm) ed il $\text{C}=\text{N}$ (155 e 150 ppm). La presenza di due forme diastereomeriche in soluzione è stata confermata attraverso un esperimento di accoppiamento idrogeno-idrogeno. Come mostrato in (Figura 60) è ben visibile l'accoppiamento tra gli idrogeni dei gruppi CH_2 dell'ADH interni con quelli adiacenti al CONH. In particolare il segnale a 1.5 ppm mostra accoppiamento con i segnali a 2.2 ed a 2.5 ppm. Non sono rilevabili altri accoppiamenti. Questo è in accordo con la presenza di due molecole (E e Z) in cui i segnali dei CH_2 interni sono sovrapposti, ma di cui è possibile vedere l'accoppiamento con i CH_2 adiacenti, che invece possiedono un chemical shift ben distinti tra loro.

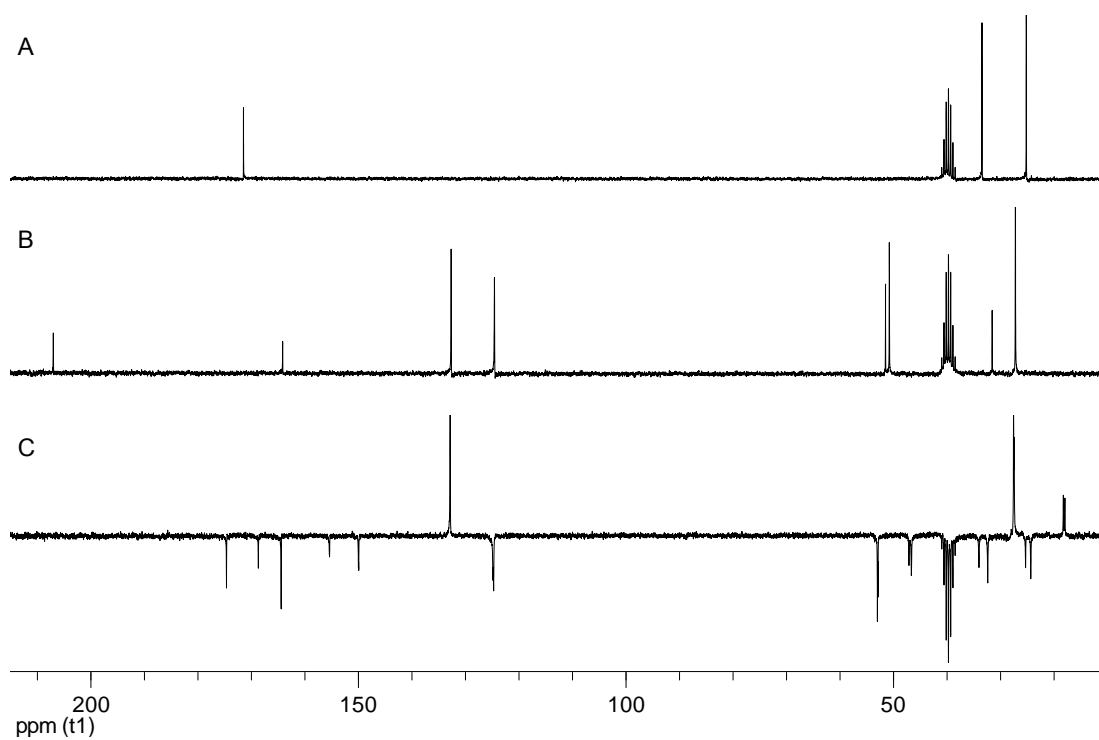


Figura 59: Spettri ^{13}C -NMR a 200MHz in DMSO-d_6 di: ADH(A), DAAM (B); APT (CH e CH_3 su C e CH_2 giù) dell'addotto DAAM-ADH (C).

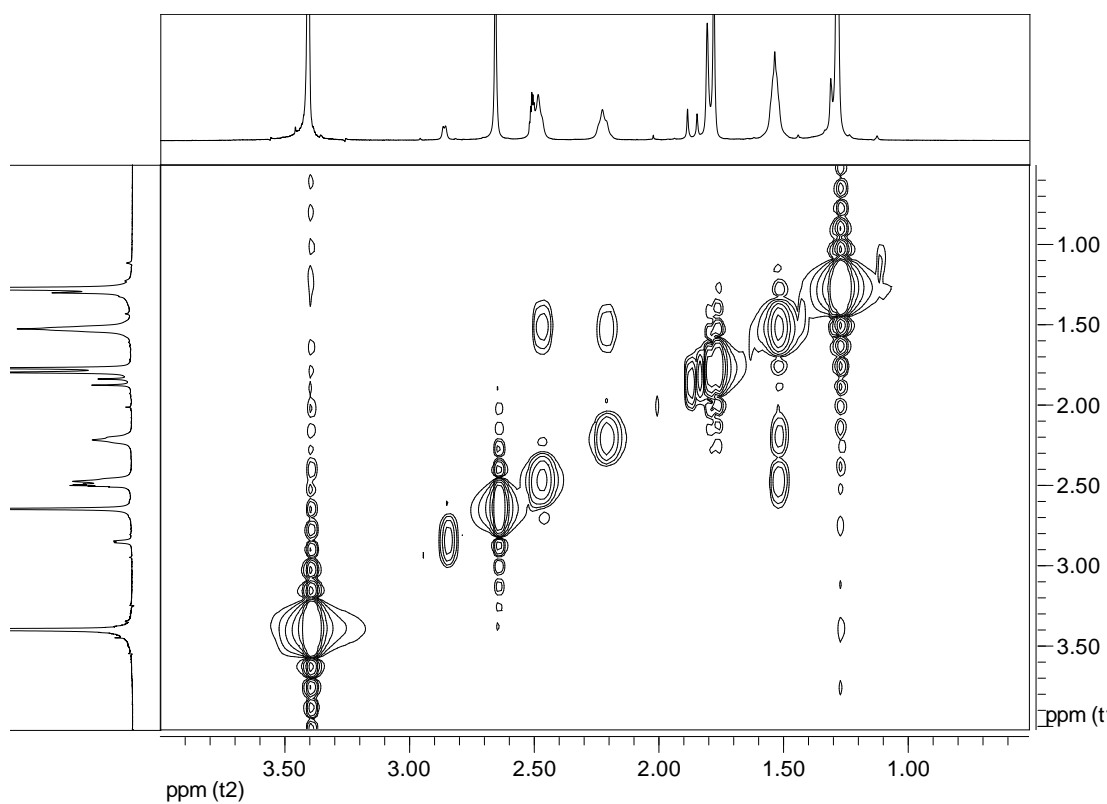
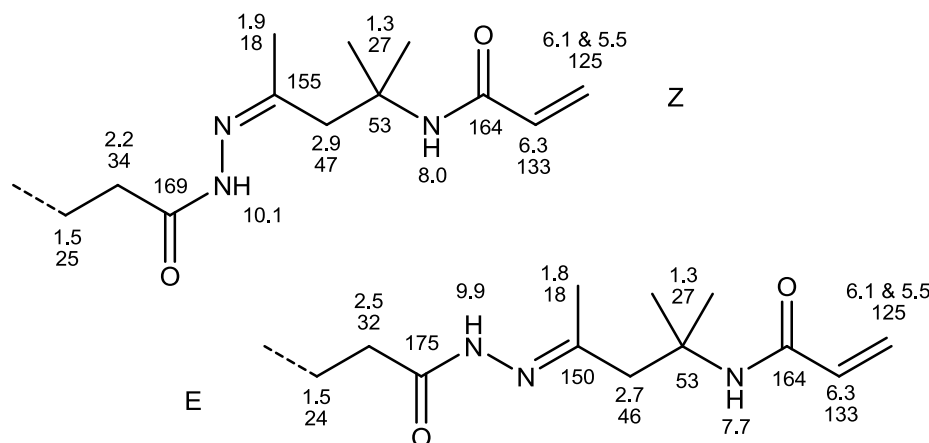


Figura 60: Spettro H-H COSY a 400MHz in DMSO-d_6 di DAAM-ADH. Dettaglio della zona 0.5-4 ppm.

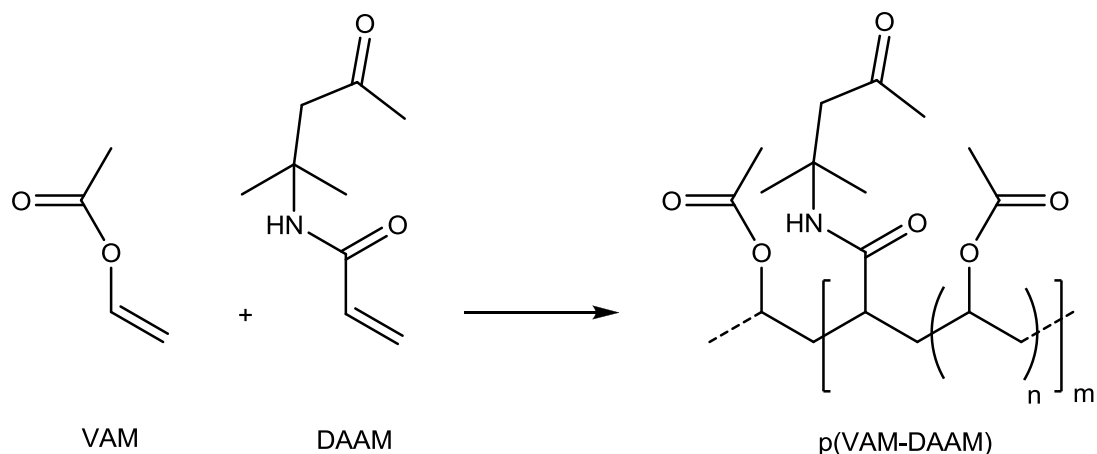
Non è stato possibile determinare il rapporto tra le due forme diastereomeriche. L'attribuzione dei segnali per i due diastereoisomeri, riportata nello Schema 23 è stata effettuata considerando le intensità relative dei segnali, in accordo con quanto riportato da Taylor et al. [89], per la caratterizzazione ^{13}C -NMR dell'ossima ottenuta dalla reazione tra DAAM e idrossilammina. Per semplicità nello Schema 23 è disegnata solo metà della molecola dell'addotto DAAM-ADH, in quanto sono possibili 3 forme: E/E, E/Z e Z/Z.



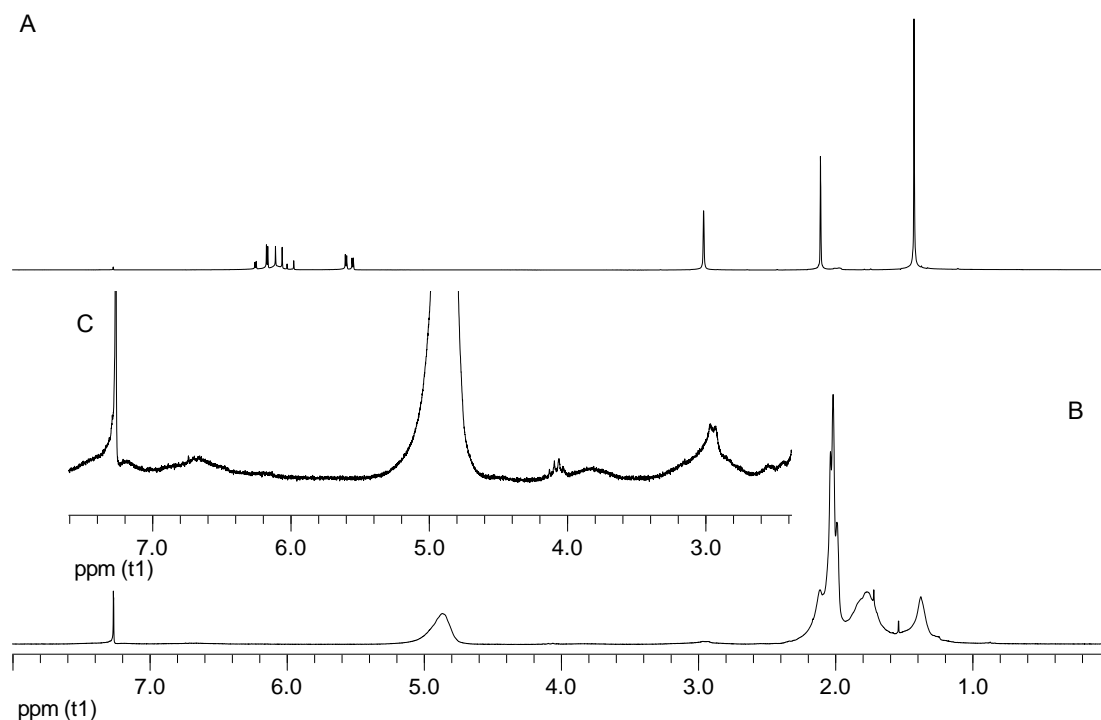
Schema 23: Attribuzione dei segnali ^1H -NMR e ^{13}C -NMR per le due forme diastereomeriche dell'addotto DAAM-ADH.

3.3.2 DAAM: copolimero con vinilacetato, *p*(VAM-DAAM)

La sintesi del copolimero tra VAM e DAAM è stata condotta in acetato di etile a 70°C per 6 ore usando AIBN come catalizzatore [vedi 6.3.10]. Il prodotto, una volta purificato, è stato caratterizzato mediante spettroscopia ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ed FT-IR. L'attribuzione dei segnali NMR è stata eseguita confrontando i dati spettroscopici dei monomeri e dei polimeri, strutturalmente simili, riportati in letteratura [90].



Schema 24: Sintesi del copolimero p(VAM-DAAM).

Figura 61: Confronto tra spettri ^1H -NMR a 200MHz in CDCl_3 di: DAAM (A); del polimero p(VAM-DAAM) (B) con dettaglio della zona tra 2.4 e 7.8 ppm (C).

Nello spettro ^1H -NMR sono presenti i segnali caratteristici del polivinilacetato (cfr. Figura 9) e, con intensità minore, i segnali della DAAM relativi ai metili in posizione 6 (cfr. Schema 21) a 1.3 ppm, al CH_3 in posizione 9 a 2.1 ppm ed al CH_2 in posizione 7 a circa 3 ppm. Come riportato in letteratura, per polimeri contenenti acrilammide [90], la poliaddizione via doppio legame determina uno shift verso campi alti dei segnali relativi agli idrogeni in posizione 2 e 3 (cfr. Schema 21) rispettivamente a circa 2.1 e 1.4 ppm. Nel polimero

sintetizzato tali segnali sono quindi sovrapposti ad altri segnali del polimero.

I segnali caratteristici del DAAM sono evidenti anche nello spettro ^{13}C -NMR del polimero (Figura 62). In particolare i segnali relativi ai gruppi metile in posizione 6 e 9 sono visibili a 27 e 32 ppm rispettivamente, mentre il CH_2 in posizione 7 ed il carbonio quaternario (posizione 5) legato all'azoto producono un unico segnale allargato a circa 52 ppm. Il segnale attribuibile al gruppo chetonico, seppur poco intenso, è identificabile a 208 ppm, mentre il CO ammidico risuona a 173 ppm. Come per i polimeri dell'acrilammide [90] i segnali del C_2 e del C_3 , sono previsti a circa 38-40 ppm, tuttavia alla stessa frequenza compare un intenso segnale, relativo al CH_2 del vinilacetato.

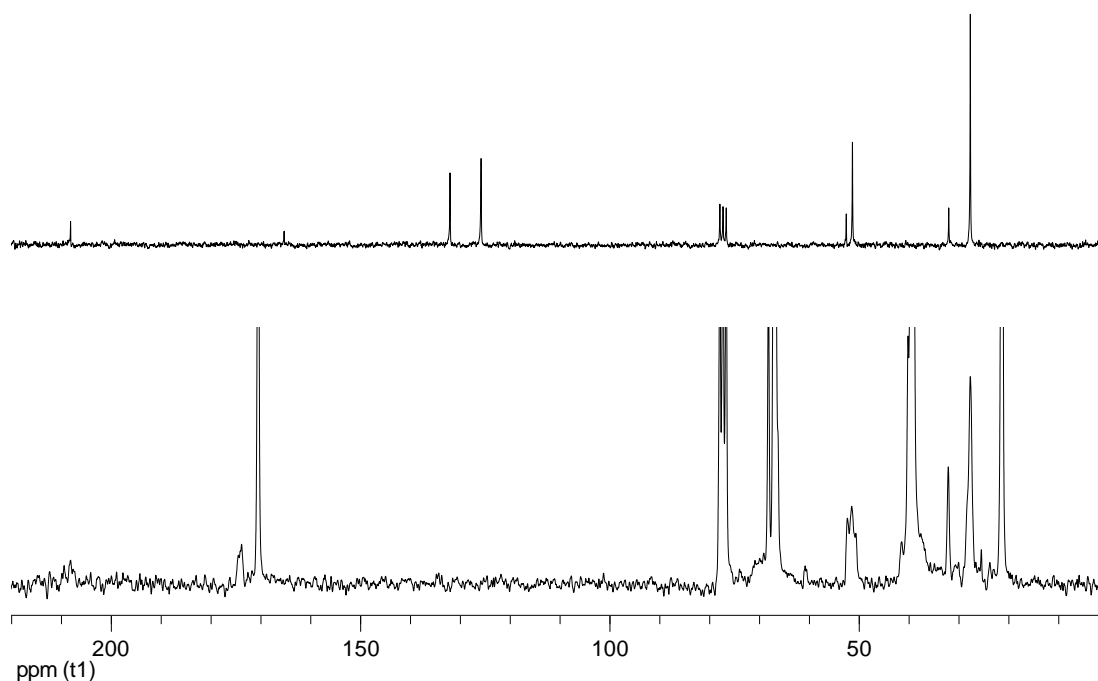


Figura 62: Spettri ^{13}C -NMR a 50MHz in CDCl_3 di DAAM (sopra) e p(VAM-DAAM) (sotto).

L'inserimento del DAAM è visibile anche nello spettro FT-IR (Figura 63, linea A). Infatti, oltre alle bande caratteristiche del PVAc omopolimero (Figura 63, linea B), compaiono anche gli assorbimenti dell'amide primaria a 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ stretching) ed a 1540 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$ stretching).

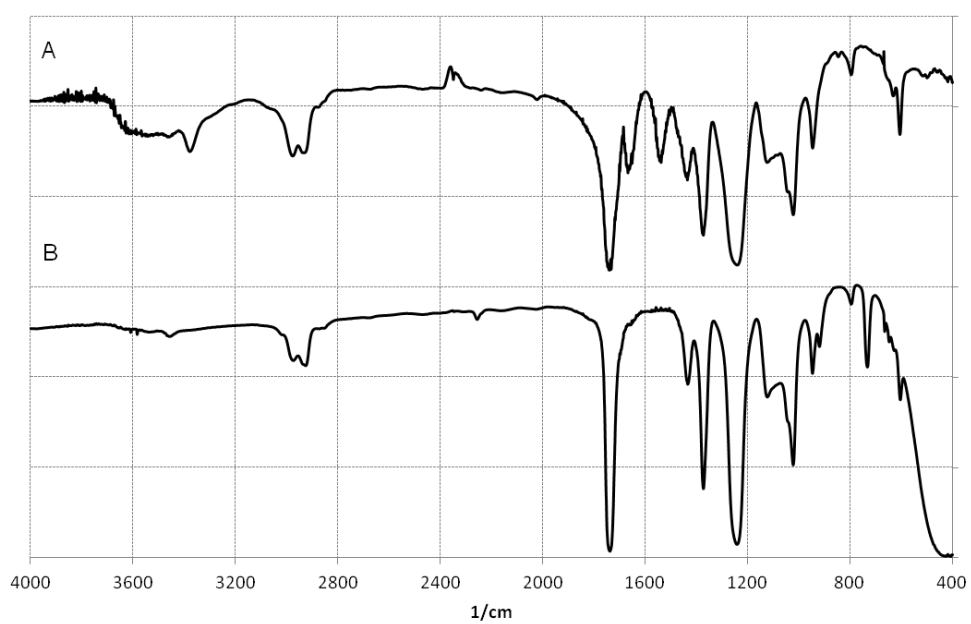


Figura 63: Spettri FT-IR di p(VAM-DAAM) (A) e di un PVAc omopolimero (B).

3.3.3 *p(VAM-DAAM): reattività con ADH*

Per valutare la reattività del copolimero *p(VAM-DAAM)* è stata condotta una prova mantenendo una miscela con il copolimero e l'ADH in metanolo per 24 ore in agitazione a temperatura ambiente. Un'aliquota della soluzione è stata deposta su vetro per allontanare il solvente. Il film così ottenuto non risulta completamente solubile in CD_3OD e nello spettro $^1\text{H-NMR}$ della frazione solubile si riscontrano i segnali di un polivinilacetato omopolimero. Il residuo solido non è risultato solubile neanche in DMSO-d_6 . A conferma dell'avvenuta reticolazione è stato registrato uno spettro FT-IR del film (Figura 64) dove è apprezzabile l'aumento di intensità dei segnali relativi alla formazione dell'addotto DAAM-ADH.

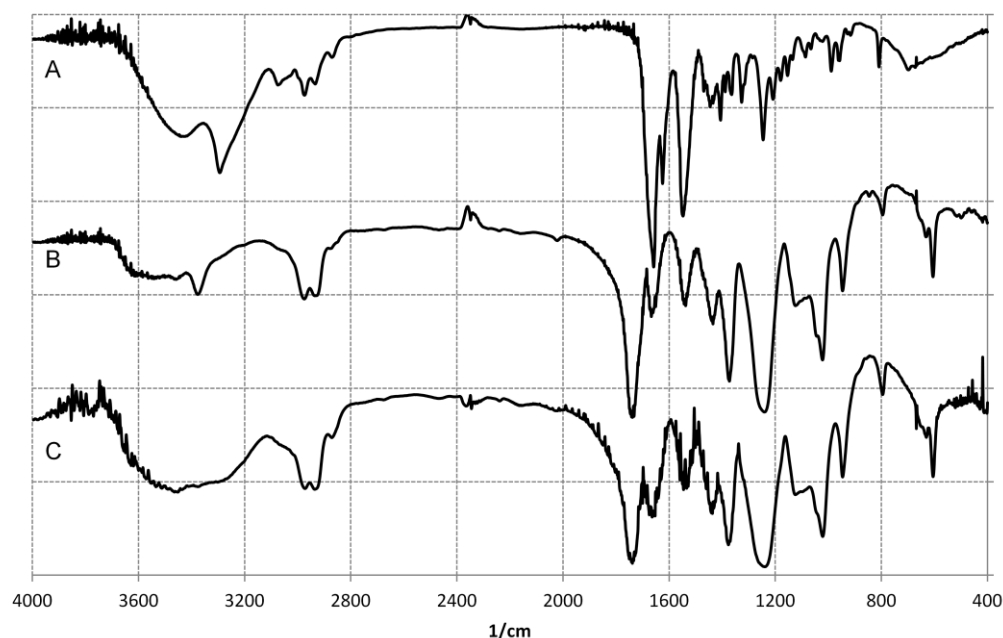
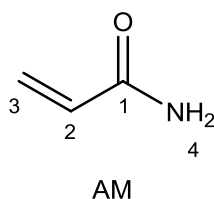


Figura 64: Confronto tra spettri FT-IR di: addotto DAAM-ADH (A); polimero *p(VAM-DAAM)* (B); prodotto dell'addizione tra *p(VAM-DAAM)* e ADH (C).

3.4 AM (acrilammide)

L'acrilammide [2-Propenamamide] (Schema 25) è una molecola bifunzionale, contenente un doppio legame carbonio-carbonio e un gruppo ammidico. È un composto mutageno e cancerogeno ed è perciò inserita tra le sostanze SVHC (substance of very high concern), regolamentate dalla normativa REACH. [92]. Tuttavia, benché il monomero sia molto pericoloso, l'acrilammide è ampiamente utilizzata in campo industriale per la produzione di polimeri per lenti a contatto [93], flocculanti per la chiarificazione di acque oleose [94], matrici polimeriche per cristalli liquidi [95], ecc.

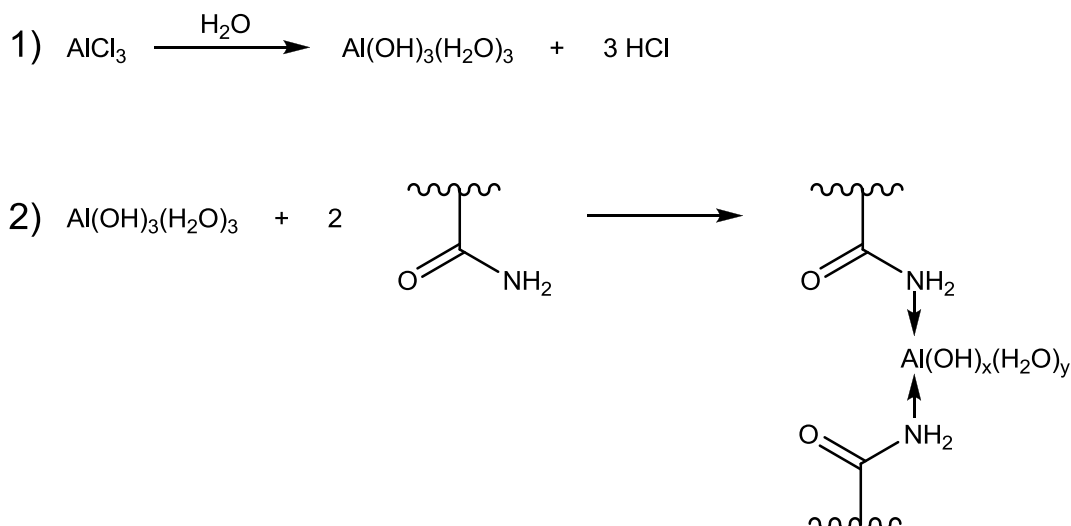


Schema 25: Acrilammide (AM)

Copolimeri tra acrilammide e vinilacetato sono stati sintetizzati ed ampiamente caratterizzati [90]. Ai fini del presente lavoro l'interesse è rivolto alla reattività del copolimero con AlCl_3 .

In un recente brevetto [51] della Wacker è proposto l'utilizzo di acrilammide come comonomero in formulazioni a base acqua di polivinilacetato, al posto del suo derivato l'NMA. Il prodotto brevettato è presentato come un adesivo che, oltre all'evidente vantaggio di non rilasciare formaldeide, possiede anche una "inaspettata" resistenza all'acqua tale da ottenere la classe di durabilità D3. Tuttavia lo studio industriale di formulazioni analoghe a quelle riportate nel brevetto non ha determinato prestazioni soddisfacenti. Per questo motivo è risultato interessante esaminare la reattività di copolimeri contenenti acrilammide, di seguito indicati come p(VAM-AM), confrontandone il comportamento con quello dei copolimeri con NMA, p(VAM-NMA), già studiati negli anni precedenti da Salvini et al. [96].

In particolare è stata studiata la reattività del copolimero p(VAM-AM) in presenza di AlCl_3 , sale metallico presente nelle formulazioni di p(VAM-NMA). Il sale di alluminio risulta avere un ruolo essenziale sia come catalizzatore acido, per la reazione dei gruppi metilolici e la conseguente reticolazione, sia per ridurre la solubilità del PVOH. In sistemi con p(VAM-AM) il tricloruro di alluminio potrebbe determinare la reticolazione della resina attraverso la formazione di composti di coordinazione con i gruppi NH_2 ammidici (Schema 26).



Schema 26: Meccanismo proposto per la coordinazione di AlCl_3 da parte del polimero p(VAM-AM).

3.4.1 AM: copolimero con vinilacetato, p(VAM-AM)

Il copolimero p(VAM-AM) è stato sintetizzato seguendo la procedura riportata in letteratura per la sintesi di un copolimero tra VAM e NMA in metanolo [96]. Dalla sintesi si ottengono due frazioni polimeriche (di seguito indicate come A e B) a diverso contenuto in acrilammide, che hanno una diversa solubilità nei solventi organici:

- Frazione A, a basso contenuto di acrilammide (contenuto non valutabile mediante spettroscopia NMR), solubile in cloroformio metanolo e DMSO.
- Frazione B, con rapporto VAM:AM di 1:1, parzialmente solubile in metanolo e solubile DMSO.

La presenza di acrilammide, in entrambe le frazioni, è identificabile attraverso spettroscopia FT-IR (Figura 65) infatti, rispetto ad un polivinilacetato omopolimero (spettro C) le due frazioni di p(VAM-AM) mostrano il picco a 1670 cm^{-1} relativo allo stretching $\text{C}=\text{O}$ ammidico. L'intensità di quest'ultima banda, rispetto a quelle caratteristiche del polivinilacetato, è maggiore nella frazione B a maggior contenuto di acrilammide.

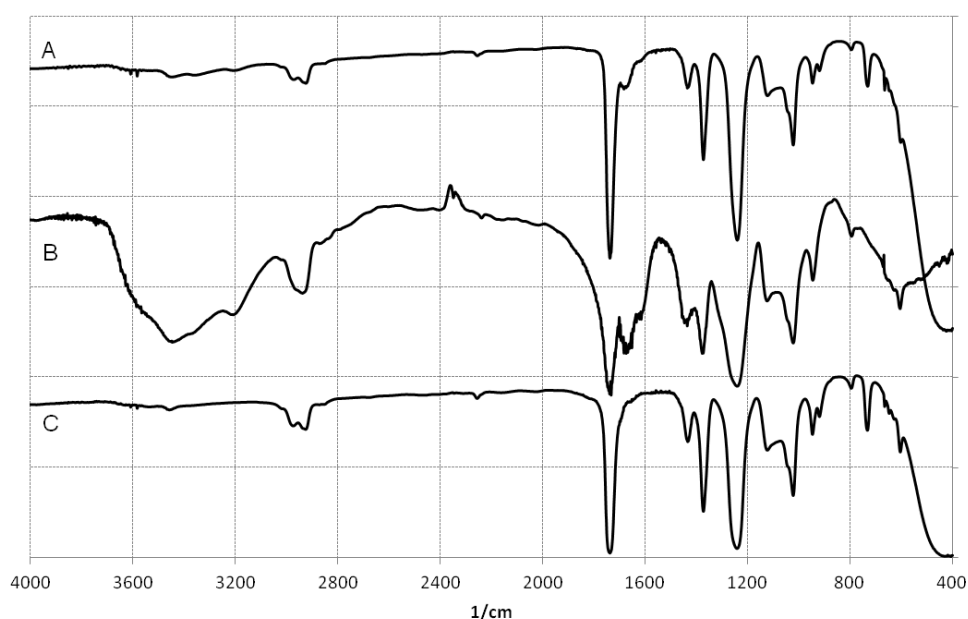


Figura 65: Confronto tra spettri FT-IR delle frazioni A (A) e B (B) del polimero p(VAM-AM), rispetto ad un PVAc omopolimero (C).

La determinazione quantitativa del rapporto tra VAM e AM nella frazione B è stata eseguita mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 (Figura 66) calcolando il rapporto tra gli integrali dei segnali relativi ai due protoni del gruppo NH_2 (a 7.2 e 6.8 ppm) rispetto al segnale del CH dell'unità vinilica (a 4.8 ppm). Il calcolo è stato possibile in quanto in DMSO-d_6 non si osserva scambio H/D per gli idrogeni mobili del gruppo NH_2 .

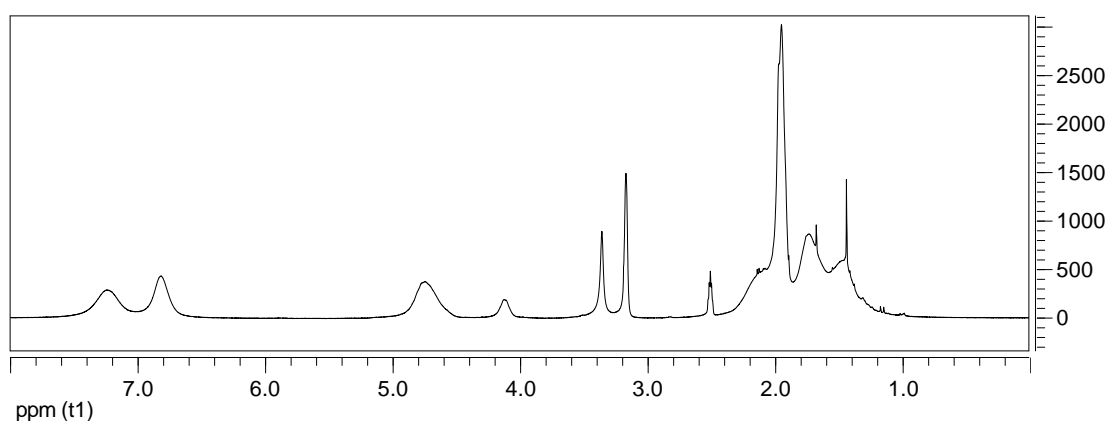


Figura 66: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200MHz in DMSO-d_6 di p(VAM-AM) frazione B.

Per le prove di interazione con sali di alluminio è stata utilizzata la frazione B.

3.4.2 *p(VAM-AM): reattività con $AlCl_3$*

Ad una soluzione in CD_3OD del copolimero $p(VAM-AM)$, frazione B, ottenuta scaldando a $40^\circ C$, è stata aggiunta a temperatura ambiente una goccia di soluzione acquosa di $AlCl_3$ al 28%. La dispersione così ottenuta è stata trasferita in un tubo NMR e analizzata mediante spettroscopia 1H -NMR, registrando spettri subito dopo la miscelazione dei reagenti, dopo 1 ora, 4 ore, 3 giorni, 7 giorni e 11 giorni dall'aggiunta del tricloruro di alluminio. Confrontando gli spettri NMR così registrati non si osservano variazioni sensibili dei segnali rispetto al riferimento iniziale (Figura 67 spettri A e B). Non ci sono pertanto evidenze di una eventuale reattività né si osserva un eventuale shift attribuibile alla coordinazione dei gruppi NH_2 sull'alluminio.

Non sono state notate variazioni negli spettri 1H -NMR (Figura 67, spettro C) e ^{13}C -NMR neanche dopo aver scaldato la soluzione a $50^\circ C$ per un totale di 16 ore. La soluzione è stata infine deposta su vetro e lasciata filmare per 72 ore. La solubilità residua in CD_3OD del film ottenuto è stata valutata tramite analisi NMR: nello spettro 1H -NMR della soluzione (Figura 67, spettro D) sono presenti soltanto segnali relativi a catene omopolimeriche di PVAc in accordo alla ridotta solubilità del copolimero in presenza del sale di alluminio.

Dai risultati ottenuti, è possibile confermare che durante l'evaporazione del solvente è avvenuta la formazione di un reticolo tridimensionale, che ha portato all'ottenimento di un prodotto di crosslinking difficilmente reversibile, attribuibile all'azione chelante dell'alluminio nei confronti dei gruppi amminici dell'acrilammide. L'alluminio può essersi legato all'azoto solo attraverso legami di coordinazione, comportamento confermato dalla reversibilità osservata lasciando il film in metanolo- d_4 per 15 giorni.

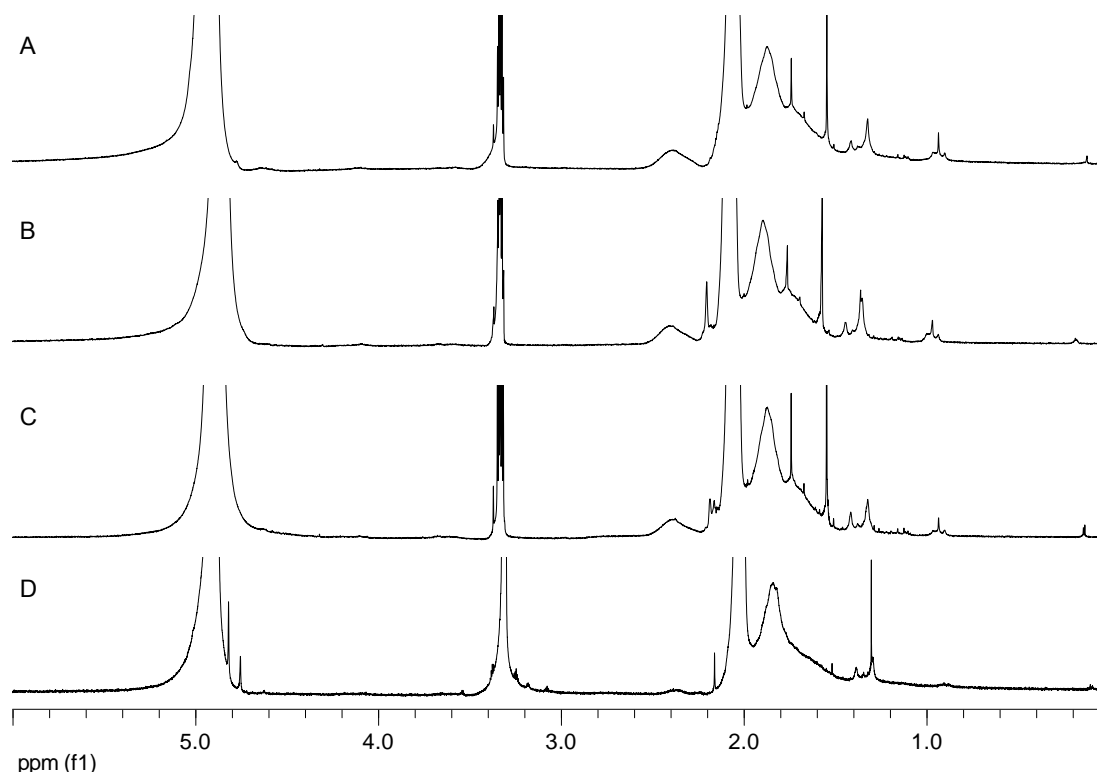


Figura 67: Spettri ^1H -NMR a 200MHz in CD_3OD del copolimero $p(\text{VAM-AM}) + \text{AlCl}_3$ (A), dopo 7 giorni a temperatura ambiente (B), dopo 16 ore a 50°C (C) e frazione ancora solubile dopo filmazione per 72 ore a temperatura ambiente (D).

3.4.3 $p(\text{VAM-AM})$: reattività con $\text{Al}(\text{OH})_3$

Questa prova è stata effettuata per valutare il ruolo dell'alluminio nella coordinazione dei residui amminici dell'acrilammide.

Ad una soluzione del copolimero in CD_3OD , ottenuta scaldando a 40°C , sono state aggiunte a temperatura ambiente 2 gocce di una soluzione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in acido acetico glaciale (concentrazione di alluminio di 3.65 g/L). La scelta di questo sistema è stata effettuata in quanto uno studio analogo era stato realizzato da Salvini et al. per il copolimero con NMA [96]. L'acidità determinata dalla presenza di acido acetico non risulta infatti sufficiente a favorire il processo di crosslinking mentre la contemporanea presenza di una forma solubile di alluminio permette di valutare l'effetto coordinante del metallo. La soluzione è stata trasferita in tubo NMR e analizzata mediante spettroscopia ^1H -NMR, registrando spettri subito dopo la miscelazione dei reagenti, dopo 1 ora, dopo 4 ore dall'aggiunta e dopo riscaldamento a 50°C per 16 ore (Figura 68, spettri A, B e C). Nei controlli NMR effettuati prima e dopo il riscaldamento non sono state evidenziate variazioni dei segnali rispetto al bianco di riferimento.

Infine, come per il sistema $p(\text{VAM-AM}) + \text{AlCl}_3$, la soluzione è stata stesa su vetrino per lasciare evaporare il solvente a temperatura ambiente. Dopo 72 ore è stato prelevato il film per l'analisi NMR in CD_3OD (Figura 68, spettro D). A differenza del sistema con tricloruro di alluminio in questo caso si ottiene immediatamente una soluzione del polimero che mostra, nello spettro $^1\text{H-NMR}$ i segnali caratteristici del $p(\text{VAM-AM})$.

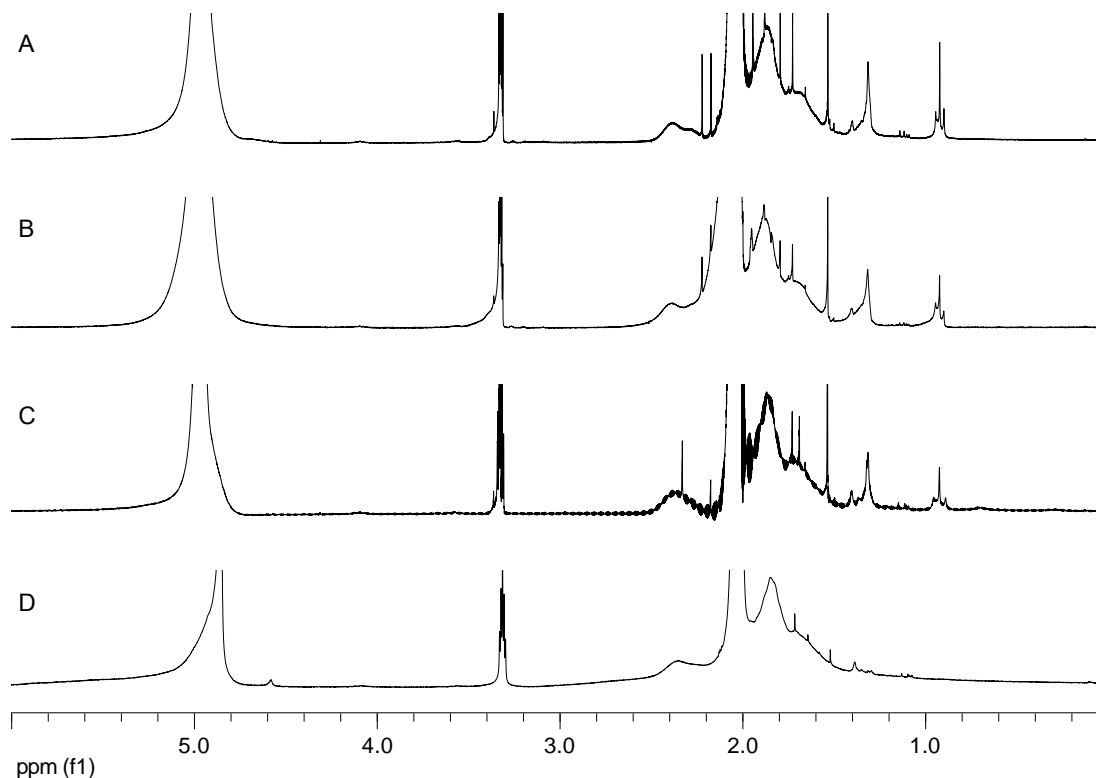


Figura 68: Spettri $^1\text{H-NMR}$ a 200MHz in CD_3OD del copolimero $p(\text{VAM-AM}) + \text{Al}(\text{OH})_3$ (A), dopo 4 ore a temperatura ambiente (B), dopo 16 ore a 50°C (C) e frazione ancora solubile dopo filmazione per 72 ore a temperatura ambiente (D).

Questi risultati sono in accordo con la solubilità del film ottenuto in presenza del sistema acido acetico/idrossido di alluminio a differenza di quello ottenuto in presenza di AlCl_3 . Questo risultato può sembrare non in accordo con la presenza nei due sistemi dello stesso ione coordinante, tuttavia può essere interpretato considerando un effetto negativo da parte dell'anione acetato.

4 Caratterizzazione e analisi di PVOH

Per aumentare la resistenza all'acqua ed all'umidità di un film ottenuto da una dispersione acquosa di polivinilacetato è possibile intervenire diminuendo la solubilità del polivinilalcol utilizzato come colloide protettore. Le metodologie utilizzate in ambito industriale sono varie e spesso usate in combinazione ma per chiarezza possono essere suddivise in due tipologie:

1. Uso di additivi in grado di reagire direttamente con il PVOH (ad esempio diisocianati o aldeidi) oppure in grado di formare dei composti di coordinazione poco solubili (es. sali di alluminio).
2. Uso di PVOH a grado di idrolisi opportuno oppure di polivinilalcoli modificati con etilene (EVOH).

La prima modalità di intervento sulle formulazioni richiede la messa a punto di procedure analitiche in grado di quantificare la percentuale di PVOH realmente sequestrata all'interno del film. Nel secondo caso è invece necessario discriminare il tipo di colloide protettore utilizzato e la sua solubilità in termini di grado di idrolisi e contenuto in etilene. L'obiettivo è quello di utilizzare i due metodi, come analisi complementari, per la caratterizzazione di dispersioni commerciali oppure nello studio di nuove formulazioni in fase di sviluppo, per valutare l'efficacia delle variazioni introdotte.

4.1 Determinazione quantitativa del PVOH

La caratteristica fondamentale di un polimero reticolato è che non è più solubile nei solventi in cui era solubile prima della reticolazione. L'analisi di campioni polimeri reticolati richiede l'impiego della tecnica NMR su solidi o su solidi rigonfiati in un solvente opportuno, tecnica non sempre facilmente utilizzabile. Inoltre, data la complessità degli spettri dei prodotti iniziali, le caratteristiche spettroscopiche, NMR ed FT-IR, diagnostiche delle modifiche strutturali coinvolte nel processo di reticolazione, possono non essere rilevabili per sovrapposizione con segnali o bande molto più intensi.

Per valutare indirettamente l'esito della reticolazione, presso il laboratorio universitario dove è stata svolta questa ricerca, è stato sviluppato un metodo per il calcolo della frazione di PVOH reticolata. Tale procedura si basa sull'analisi ^1H -NMR della frazione di polivinilalcol ancora solubile in DMSO e quindi estraibile dai film reticolati.

4.1.1 Analisi ^1H -NMR quantitativa per la valutazione del PVOH solubile

Per valutare la percentuale in peso di PVOH solubile rispetto alla massa di campione analizzato (film ottenuto dalle miscele di reazione), è stato messo a punto un protocollo diagnostico che si avvale della spettroscopia ^1H -NMR.

La procedura prevede di mantenere il campione in contatto con DMSO-d_6 per un'ora a temperatura ambiente e di aggiungere alla soluzione ottenuta una quantità nota di trifenilfosfina (PPh_3). È stato scelto questo composto come standard di riferimento interno per la sua alta solubilità in DMSO , per la bassa volatilità, per la mancanza di reattività con il PVOH e perché presenta segnali in una zona dello spettro ^1H -NMR sufficientemente lontana dai segnali dei reagenti utilizzati.

La percentuale di PVOH solubile in DMSO-d_6 , nel campione analizzato, è calcolata con la seguente Equazione 1:

$$\text{PVOH solubile (\%)} = \underbrace{\left[\frac{\frac{\text{mg PVOH}_{\text{STD}}}{\text{mg Ref}_{\text{STD}}}}{\frac{\int \text{PVOH}_{\text{STD}}}{\int \text{Ref}_{\text{STD}}}} \right]}_{\text{Standard}} * \underbrace{\left[\frac{\frac{\int \text{PVOH}_{\text{sample}}}{\int \text{Ref}_{\text{sample}}}}{\frac{\text{mg Ref}_{\text{sample}}}{\text{mg Sample}}} \right]}_{\text{Sample}} * 100$$

Equazione 1: calcolo della percentuale di PVOH solubile in DMSO-d_6 .

Il simbolo “ \int ” indica il valore di integrale dei segnali ^1H -NMR relativi ai composti indicati.

Il coefficiente dell'equazione indicato come *standard* rappresenta il fattore di risposta, in termini di integrali ^1H -NMR, di una quantità nota di PVOH rispetto allo standard interno. Tale coefficiente è stato ricavato effettuando l'analisi ^1H -NMR di un campione preparato sciogliendo quantità note di polivinilalcol (10 mg) e PPh_3 (17 mg) in DMSO-d_6 (Figura 69). Gli integrali utilizzati per i calcoli sono quelli relativi al segnale CH a 3.8 ppm per il PVOH ed ai segnali di tutti gli idrogeni aromatici della PPh_3 tra 7.2 e 7.6 ppm.

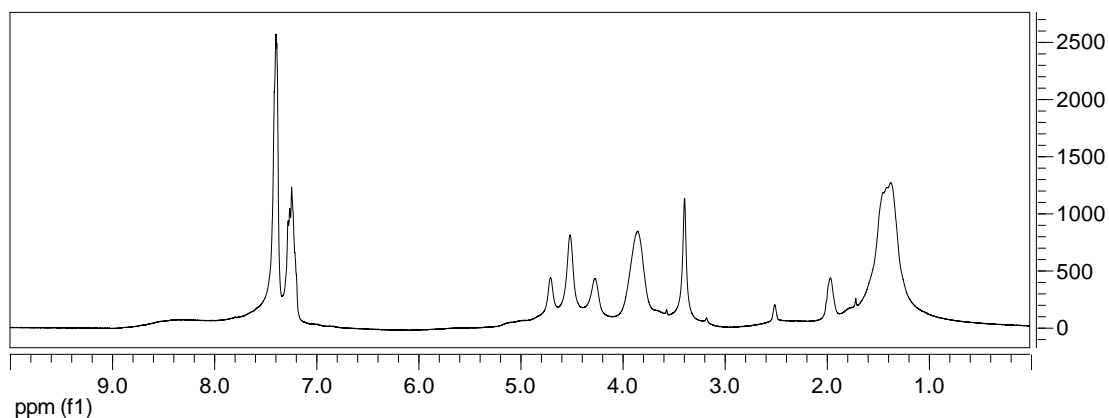


Figura 69: Spettro ^1H -NMR a 200MHz in DMSO-d_6 del campione standard preparato con PVOH e PPh_3 .

Per un qualsiasi campione di film, la massa di PVOH solubile è ottenuta moltiplicando il coefficiente standard per il rapporto tra gli integrali del PVOH e del riferimento (PPh_3) e per la massa del riferimento utilizzata nell'analisi. Infine, dividendo questo valore per la massa di campione analizzato, si ricava la percentuale in peso.

4.1.2 Applicazione del metodo

Il metodo sopra descritto è stato applicato per la determinazione del PVOH residuo, ancora solubile, dopo trattamento con diversi agenti reticolanti. Si descrivono a titolo di esempio i risultati ottenuti con i seguenti sistemi reticolanti:

- EasaquaTM XM 501, prodotto Perstorp a base di oligomeri dell'esametilene-diisocianato (di seguito indicato come HMDI).
- GABNA (addotto tra glutaraldeide e metabisolfito).

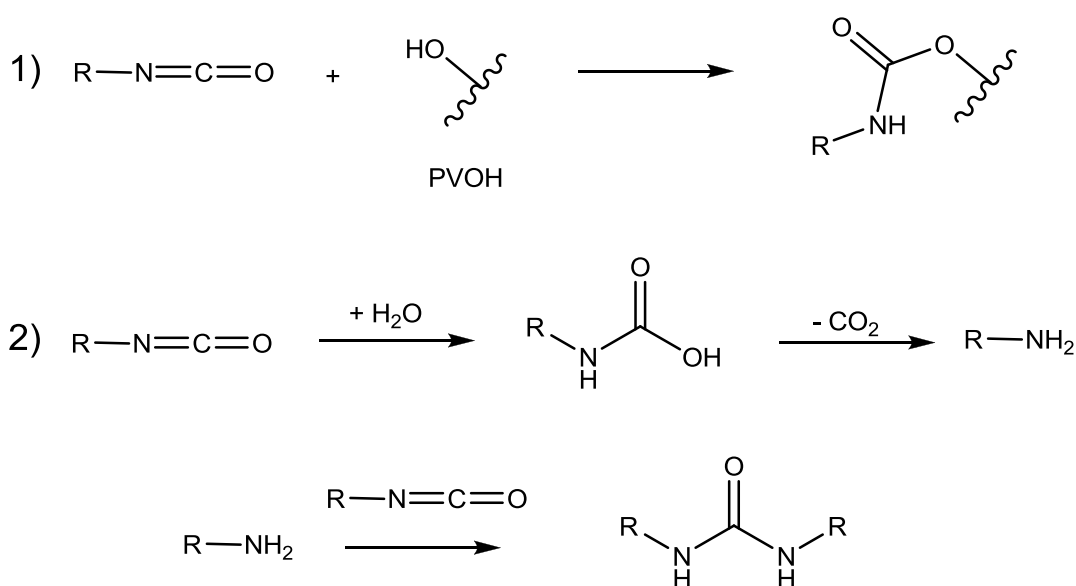
Lo studio della reattività è stato realizzato preparando soluzioni di PVOH a cui successivamente sono state addizionate opportune quantità degli agenti reticolanti. I film preparati a partire dalle soluzioni (o dispersioni) sopra descritte sono stati quindi analizzati secondo la procedura descritta al paragrafo 4.1.1.

4.1.2.1 PVOH + HMDI

La reattività tra PVOH e i diisocianati è stata studiata in quanto questi reagenti possono favorire la reticolazione del PVOH se aggiunti alla dispersione di PVAc immediatamente prima dell'utilizzo dell'adesivo. L'esametilendiisocianato utilizzato è in realtà una

miscela di oligomeri in quanto i diisocianati, per motivi di sicurezza legati alla loro tossicità, sono commercializzati sotto forma di oligomeri.

Il gruppo isocianato reagisce con gli ossidrili del polialcol, formando un gruppo uretanico. Tuttavia in formulazioni a base acqua il solvente stesso può catalizzare la reazione di formazione di gruppi ureici (Schema 27). Generalmente i prodotti per dispersioni a base acqua non contengono gruppi isocianato liberi, ma protetti mediante la formazione di legami o addotti termolabili. In fase di applicazione delle formulazioni è necessario quindi attivare l'isocianato per riscaldamento.



Schema 27: Reazioni del gruppo isocianato 1) formazione di uretani, 2) formazione di uree.

Nei casi in cui non è possibile sottoporre il manufatto a riscaldamento, possono essere utilizzati diisocianati liberi in abbinamento con solventi organici con temperatura di ebollizione superiore a 100°C. In presenza di un solvente idrofobo il diisocianato, più affine alla frazione organica, ha un contatto limitato con l'acqua e conserva la propria reattività fino alla formazione del film. Inoltre, data la maggiore temperatura di ebollizione, il solvente organico evapora dopo l'acqua, permettendo in questo modo ai gruppi isocianato di reagire direttamente con il PVOH.

Per valutare l'effetto della presenza di un solvente come il butilacetato (AcOBu) sono state eseguite prove di reticolazione aggiungendo a soluzioni di PVOH al 9% l'HMDI in tre diverse modalità: senza solvente organico, in soluzione al 10% in AcOBu e in miscela 9:1 con

il AcOBu. Dopo 24 ore a temperatura ambiente metà prodotto è stato deposto su vetro e lasciato asciugare all'aria, mentre l'altra metà è stata posta a filmare in stufa a 80°C per due ore. I campioni così ottenuti sono stati analizzati con la procedura descritta al paragrafo 4.1.1 per determinare la quantità di PVOH ancora solubile. I risultati sono mostrati in Tabella 5.

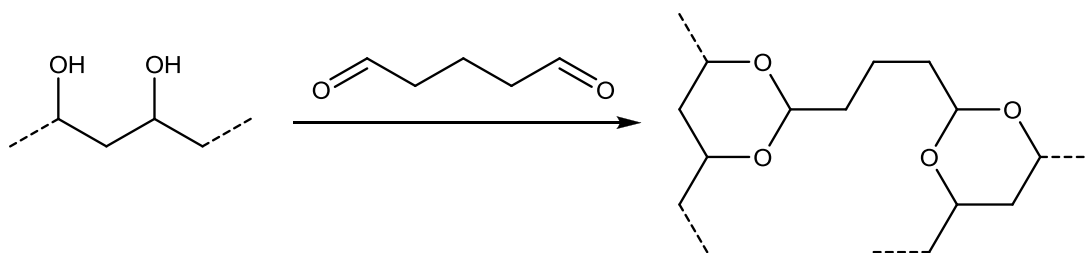
Tabella 5: Determinazione del PVOH solubile nei film ottenuti

| HMDI | Temperatura di filmazione | PVOH estratto in DMSO-d ₆ |
|--------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Tal quale | r.t. | 66% |
| | 2 ore a 80°C | 64% |
| Al 10% in | r.t. | 87% |
| AcOBu | 2 ore a 80°C | 79% |
| Con AcOBu in | r.t. | 56% |
| rapporto 9:1 | 2 ore a 80°C | 52% |

Dai dati raccolti risulta evidente che la presenza del butilacetato favorisce maggiormente la reazione tra HMDI e PVOH rispetto agli altri casi. Tuttavia una quantità troppo elevata di solvente si rivela di ostacolo alla reazione stessa.

4.1.2.1 PVOH + GABNA

L'impiego del GABNA (addotto tra glutaraldeide e metabisolfito) come crosslinker si basa sulla reattività tra il PVOH e la glutaraldeide (Schema 28). Per far avvenire la reazione è necessario quindi liberare l'aldeide dall'addotto con il metabisolfito, utilizzando composti acidi.



Schema 28: Rappresentazione della reazione tra PVOH e glutaraldeide.

Sono state eseguite prove di reticolazione aggiungendo a soluzioni di PVOH al 9% diversi sistemi reticolanti a base di GABNA, attivando l'addotto con acido cloridrico (al 37%), con AlCl₃ (soluzione acquosa al 28%) oppure con acido acetico glaciale. Dopo 1 ora di reazione a temperatura ambiente sono stati preparati i film dalle soluzioni

utilizzando due modalità: allontanando il solvente per lenta evaporazione in un caso e per distillazione a pressione ridotta nell'altro. I campioni così ottenuti sono stati analizzati con la procedura descritta al paragrafo 4.1.1 per determinare la quantità di PVOH ancora solubile. I risultati sono mostrati in Tabella 6.

Dai dati raccolti risulta evidente come la velocità di formazione del film non influisca sull'attività del GABNA, tuttavia è necessario l'utilizzo di acidi forti per liberare la glutaraldeide dall'addotto con il metabisolfito. L'azione del tricloruro di alluminio è stata infine valutata anche senza la contemporanea presenza del GABNA per valutare l'effetto di un'eventuale concomitante coordinazione del PVOH sull'alluminio: i dati ottenuti evidenziano anche in questo caso una significativa diminuzione di solubilità del PVOH, dipendente dalla quantità del sale di alluminio presente e dalla velocità di filmazione.

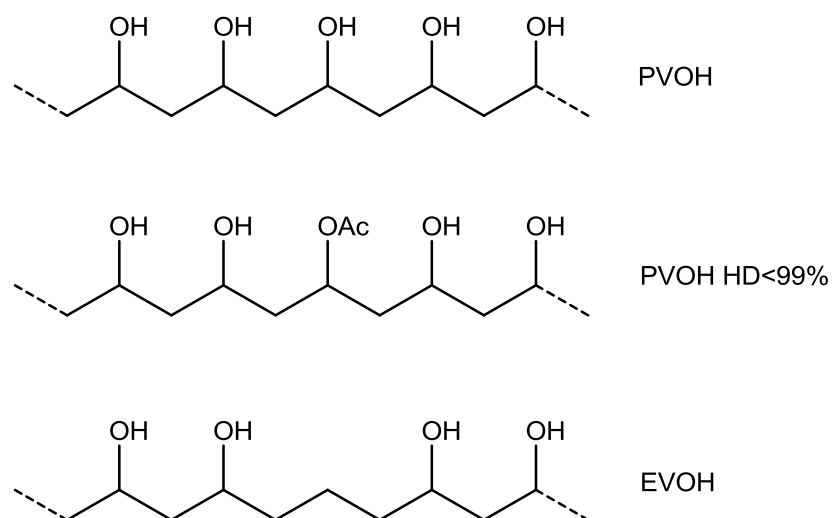
Tabella 6: Modificazione di soluzioni di PVOH con sistemi reticolanti diversi e determinazione del PVOH solubile in film

| Sistema reticolante | Velocità di filmazione | PVOH estratto in DMSO-d ₆ |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| GABNA + HCl (1%) | Lenta | 0% |
| GABNA + AlCl ₃ (1%) | Rapida | 0% |
| | Lenta | 0% |
| AlCl ₃ (1%) | Rapida | 36% |
| | Lenta | 3% |
| AlCl ₃ (2%) | Rapida | 18% |
| GABNA+AcOH (1%) | Rapida | 93% |
| | Lenta | 88% |

4.2 Caratterizzazione di PVOH ed EVOH

I polivinilalcoli (PVOH) e i copolimeri con l'etilene (EVOH) per poter essere utilizzabili come colloidali protettori nelle formulazioni a base acqua, devono essere idrosolubili. La selezione del tipo di polivinilalcol deve quindi essere fatta rispettando determinati valori di peso molecolare, grado di idrolisi [88% - 99%] e contenuto in etilene [inferiore al 6%], fattori che controllano la concentrazione massima che il polimero può raggiungere in acqua e la viscosità della soluzione ottenibile. Per quanto riguarda il grado di idrolisi e il contenuto in etilene, per mantenere la solubilità, non è possibile allargare molto il range di valori utilizzabili e le differenze nei prodotti selezionabili sono minime. Nelle formulazioni industriali, per aumentare la resistenza all'acqua ed all'umidità dei film, vengono spesso utilizzate miscele in cui un PVOH meno sensibile all'azione dell'acqua è abbinato ad uno più solubile. Infatti in questo modo è possibile raggiungere la concentrazione di colloide protettore necessaria alla sintesi in dispersione del polivinilacetato o altra resina.

In questi casi, per studiare e interpretare il ruolo dei diversi colloidali protettori presenti, può essere utile, a livello di caratterizzazione dei film, analizzare le frazioni solubili in acqua. Con questo obiettivo è stato messo a punto un procedimento per la caratterizzazione spettroscopica dei PVOH in modo da distinguere (Schema 29) un PVOH completamente idrolizzato rispetto ad un PVOH parzialmente idrolizzato, oppure il tipo di EVOH presente (completamente o parzialmente idrolizzato, ad alto o basso contenuto in etilene). La metodologia prescelta deve consentire questa caratterizzazione sia sui prodotti puri sia in miscela.



Schema 29: Rappresentazione schematica di un PVOH ad alto grado di idrolisi, un PVOH non completamente idrolizzato ed un EVOH idrolizzato.

4.2.1 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$

Per ottenere la completa solubilizzazione a temperatura ambiente di PVOH a diverso grado di idrolisi e diverso contenuto in etilene è stato scelto come solvente il DMSO- d_6 . In Figura 70 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ in dimetilsolfossido di un PVOH completamente idrolizzato (PA99).

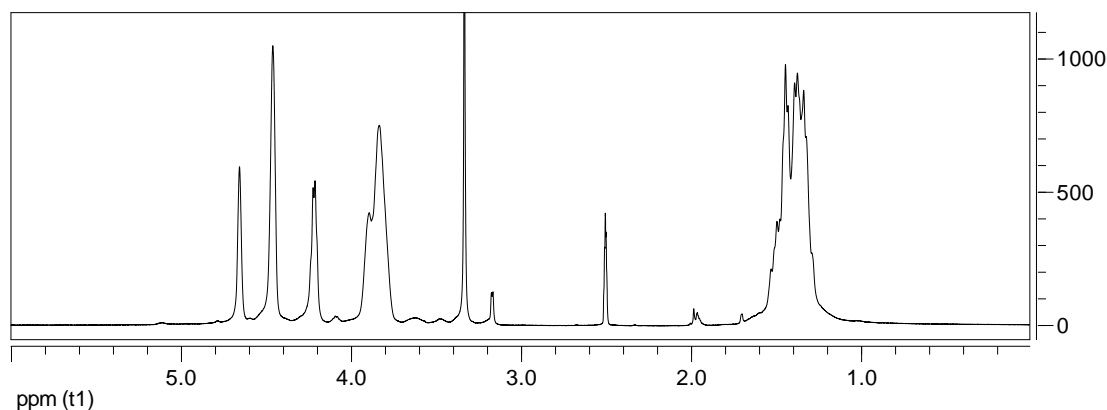


Figura 70: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 400MHz in DMSO- d_6 di PA99.

I segnali caratteristici sono:

- Il segnale del gruppo idrossilico OH che si presenta come un sistema di tre multipletti nella zona 4.1 – 4.8 ppm.
- Il segnale del CH di catena che si presenta come un multipletto tra 3.7 e 3.9 ppm.
- Il segnale del CH_2 di catena, che si presenta come un multipletto tra 1.1 e 1.6 ppm.

Eseguendo la stessa caratterizzazione su un PVOH al 92% di grado di idrolisi (PA92, Figura 71), insieme ai segnali sopra riportati, sono presenti anche segnali di minore intensità dovuti alle modifiche strutturali causate dalla parziale esterificazione. L'attribuzione di tali segnali, in accordo a quanto riportato in letteratura [97] è la seguente:

- Il segnale a circa 1.7 ppm relativo ai CH_2 di catena delle unità vinilacetato.
- Il segnale a circa 1.9 ppm relativo al CH_3 del residuo acetato.
- Il segnale a circa 3.6 ppm relativo ai gruppi CH-OH che si trovano in sequenze di catena tipo VA-**V**-V (vinilacetato-vinilalcol-vinilalcol).

- Il segnale a 4.8 ppm del CH di catena esterificato con l'acetato. Questo segnale però non è visibile a causa della sovrapposizione col segnale del gruppo OH.

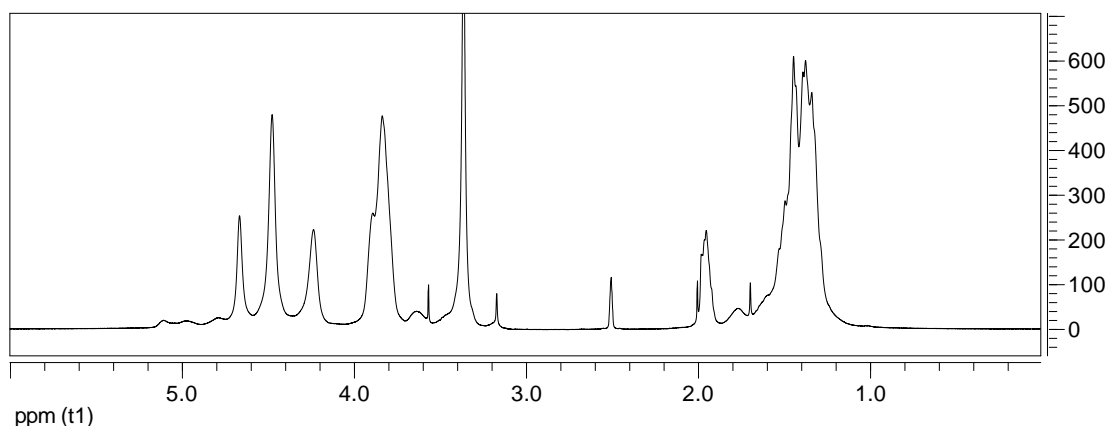


Figura 71: Spettro ^1H -NMR a 400MHz in DMSO-d_6 di PA92.

Lo spettro ^1H -NMR di un EVOH ad alto grado di idrolisi (EV-3, Figura 72) si presenta molto simile ad un PVOH allo stesso grado di idrolisi, tuttavia è presente anche il segnale a 3.6 ppm riscontrabile in PVOH parzialmente idrolizzati. In questo caso tale segnale è attribuito alle sequenze E-**V**-V [98], cioè etilene-vinilalcol-vinilalcol, presenti in catena. I segnali relativi ai CH_2 di catena delle unità etileniche cadono a circa 1.3 ppm [99] e quindi rimangono coperti dai segnali dei CH_2 di catena delle unità monomeriche derivanti dal vinilacetato.

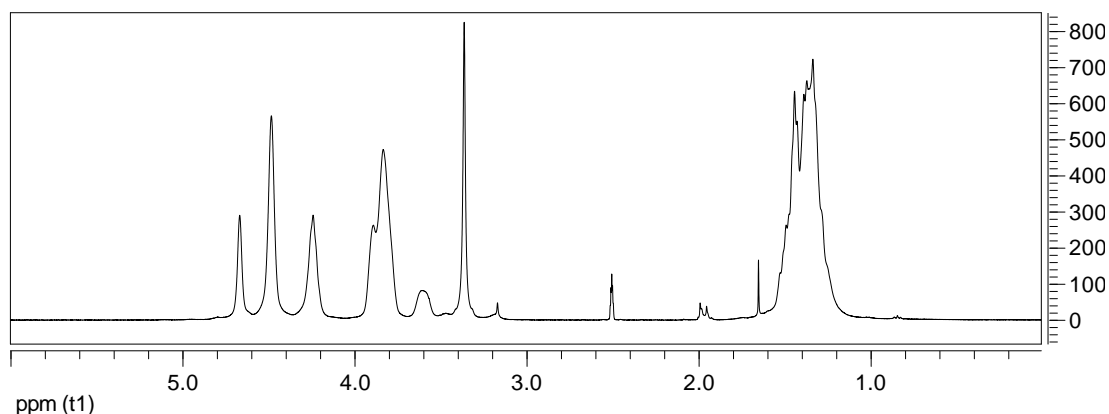


Figura 72: Spettro ^1H -NMR a 400MHz in DMSO-d_6 di EV-3.

Inizialmente è stata valutata la possibilità di discriminare tra un PVOH ed un EVOH basandosi esclusivamente sul rapporto tra l'integrali ed i segnali caratteristici: 3.8, 3.6 e 1.4 ppm. Purtroppo, a causa della bassa quantità di etilene presente in questo tipo di polimeri e della presenza di segnali simili nei PVOH parzialmente idrolizzati e negli EVOH, i dati non sono facilmente correlabili e sono fortemente influenzati dal grado di idrolisi del polivinilalcol stesso.

È stato quindi necessario costruire due rette di taratura mettendo in relazione il grado d'idrolisi di alcuni PVOH ed EVOH commerciali con gli integrali dei segnali a 2.0 e 1.7 ppm, relativi alla presenza delle sole unità vinilacetato.

4.2.1.1 Rette di taratura

Per costruire le curve di taratura necessarie per la caratterizzazione dei PVOH e degli EVOH l'azienda Vinavil ha fornito alcuni polivinilalcoli commerciali a diverso grado di idrolisi (G.I.) e diverso contenuto in etilene. In Tabella 7 sono riportate le caratteristiche essenziali dei prodotti.

Tabella 7: Specifiche dei prodotti utilizzati.

| Prodotto | Tipo | Grado di idrolisi | Contenuto in etilene* |
|----------|------|-------------------|-----------------------|
| PA88 | PVOH | 86.7 – 88.7 | - |
| PA92 | PVOH | 91.5 – 93.3 | - |
| PA98 | PVOH | 98.0 – 98.8 | - |
| PA99 | PVOH | 99.0 – 99.8 | - |
| EV-1 | EVOH | 92 – 94 | Basso |
| EV-2 | EVOH | 97.5 – 99 | Medio |
| EV-3 | EVOH | 99 – 99.4 | Alto |

* L'azienda fornisce solo un'indicazione qualitativa del contenuto in etilene.

Tutti i prodotti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ^1H -NMR dopo dissoluzione in DMSO- d_6 e sono stati calcolati gli integrali dei segnali caratteristici utilizzando come riferimento il segnale a 3.8 ppm. I risultati sono riassunti in Tabella 8.

Tabella 8: Integrali dei segnali ^1H -NMR dei campioni analizzati.

| Prodotto | G.I.* | Integrali dei segnali a: | | | | |
|----------|-------|--------------------------|------|------|------|---------|
| | | 3.8 | 3.6 | 1.9 | 1.7 | 1.1-1.6 |
| | | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| PA88 | 87.7 | 1.00 | 0.09 | 0.50 | 0.17 | 2.50 |
| PA92 | 92.4 | 1.00 | 0.07 | 0.28 | 0.10 | 2.31 |
| PA98 | 98.4 | 1.00 | 0.06 | 0.05 | 0.01 | 2.15 |
| PA99 | 99.4 | 1.00 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 2.19 |
| EV-1 | 93 | 1.00 | 0.09 | 0.25 | 0.08 | 2.46 |
| EV-2 | 98.4 | 1.00 | 0.11 | 0.05 | 0.01 | 2.47 |
| EV-3 | 99.2 | 1.00 | 0.15 | 0.03 | 0.01 | 2.65 |

* G.I.: grado di idrolisi.

Riportando in grafico gli integrali dei segnali a 1.9 e 1.7 ppm, relativi rispettivamente ai gruppi metile dell'acetato ed ai gruppi metilene delle unità vinilacetato (cfr. attribuzione dei segnali in Figura 71), rispetto al grado di idrolisi si ottengono delle rette con alto coefficiente di correlazione. Il risultato è interessante anche perché, per il calcolo del grado di idrolisi, non è necessario distinguere tra PVOH ed EVOH, in quanto possono essere caratterizzati con la medesima retta.

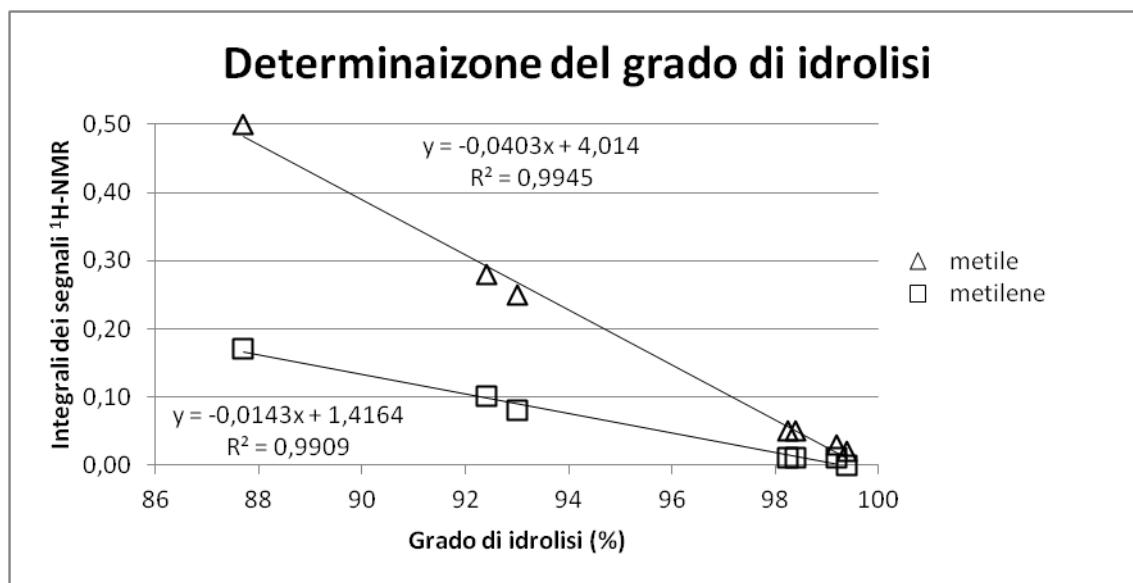


Figura 73: Rette di taratura per la determinazione del grado di idrolisi.

Il contenuto in etilene non è determinabile quantitativamente utilizzando questa metodologia diagnostica ma è possibile stimarne la presenza e valutarla qualitativamente. La presenza di etilene e di gruppi acetato per un grado di idrolisi parziale, comporta la variazione di intensità di due segnali NMR (Tabella 8):

1. Il segnale a 3.6 ppm relativo ai gruppi HC-OH adiacenti ad unità diverse dal vinilalcol.
2. Il segnale tra 1.1 e 1.6 ppm relativo ai CH₂ di catena sia delle unità del vinilalcol sia delle unità etileniche.

Riportando in due grafici gli integrali di entrambi i segnali rispetto al grado di idrolisi (Figura 74 e Figura 75) è possibile osservare che per gli integrali dei PVOH l'intensità diminuisce in maniera lineare all'aumentare del grado di idrolisi.

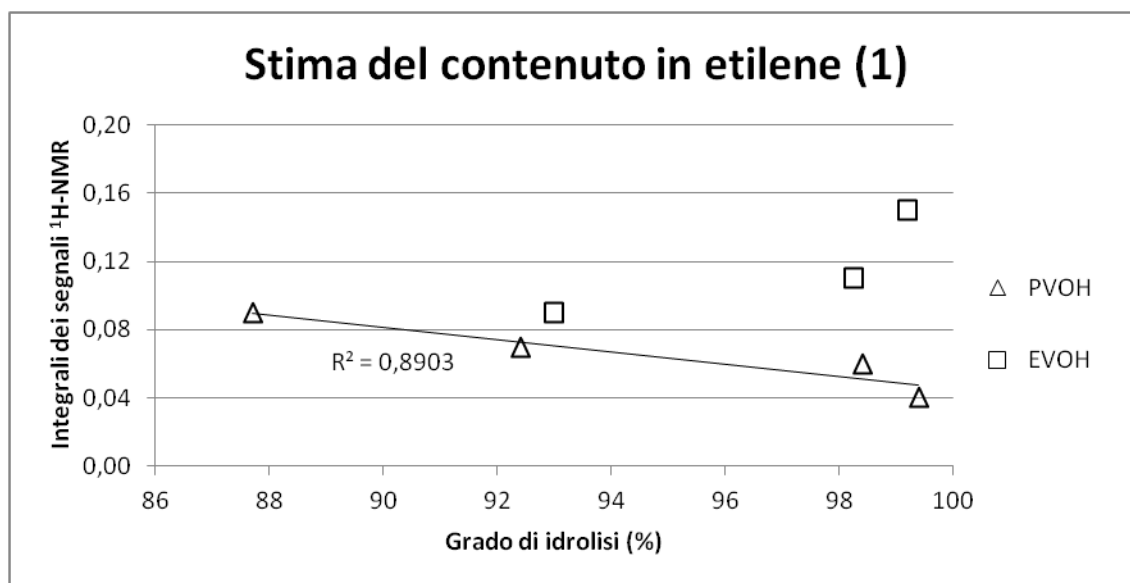


Figura 74: Stima del contenuto in etilene costruita valutando l'integrale del segnale a 3.6 ppm.

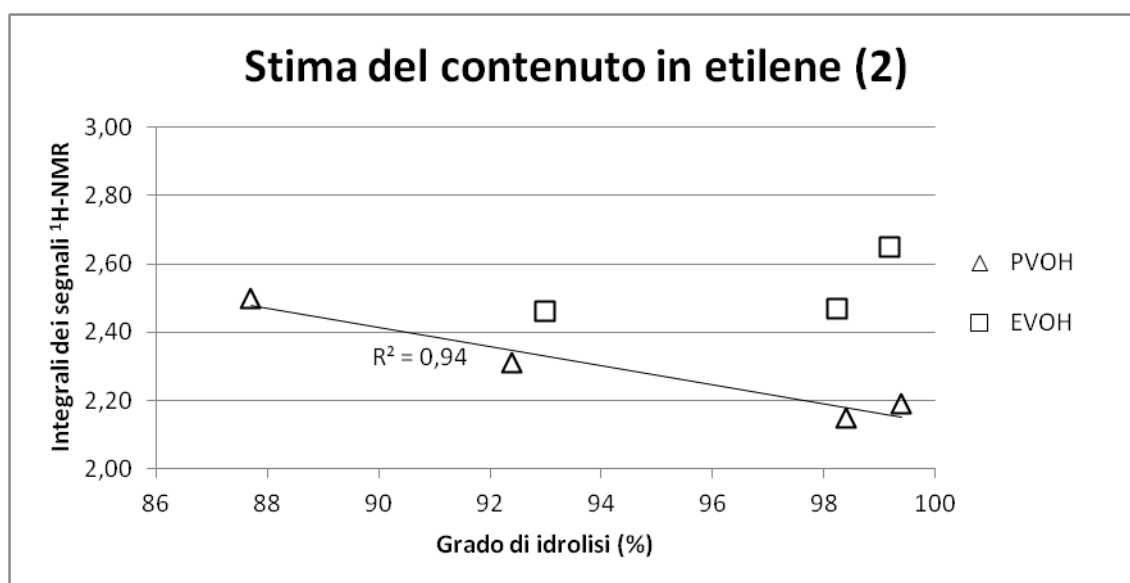


Figura 75: Stima del contenuto in etilene costruita valutando l'integrale del segnale tra 1.1 e 1.6 ppm.

Gli integrali dei segnali relativi agli EVOH non sono invece correlabili in modo lineare al grado di idrolisi. Questo andamento è attribuibile alla contemporanea presenza di due diversi aspetti strutturali (presenza di etilene e grado di idrolisi), che influenzano in maniera opposta gli integrali degli stessi segnali. Gli EVOH sono tuttavia riconoscibili proprio perché si allontanano dalla retta costruita per i PVOH: maggiore è il contenuto in etilene e maggiore è la loro distanza dalla retta. In effetti l'aumento degli integrali, per i segnali considerati

nella costruzione di queste curve, è in accordo con la maggiore presenza di unità etileniche. Quindi a parità di idrolisi, rispetto ai PVOH, l'integrale deve risultare più alto, in proporzione alla percentuale di etilene presente.

4.2.1.2 Applicazione delle rette di taratura nell'analisi di miscele

Per testare il protocollo diagnostico, presentato nel paragrafo precedente, messo a punto sui prodotti puri, sono stati eseguiti degli esperimenti [ExA e ExB] su miscele modello ottenute solubilizzando in acqua a caldo un PVOH ed un EVOH come mostrato in Tabella 9. Le soluzioni sono state deposte su vetrini e lasciate filmare. I film così ottenuti sono stati processati come segue:

- Campione 1: campione di film solubilizzato in DMSO- d_6 ed analizzato via 1H -NMR.
- Campione 2: campione di film posto in estrazione in acqua a temperatura ambiente, sotto agitazione per 4 ore. Sono state ottenute delle dispersioni che sono state centrifugate per separare il solido dalla soluzione. Le due frazioni, indicate come 2s (solubile) e 2i (insolubile), una volta asciugate sono state analizzate via 1H -NMR in DMSO- d_6 .

La composizione delle soluzioni e il grado di idrolisi (G.I.) dei campioni, determinato mediante le curve di taratura descritte precedentemente, sono riportati in Tabella 9. Il grado di idrolisi è stato calcolato, in base ai valori degli integrali dei segnali a 1.9 e 1.7 ppm (rispettivamente il metile ed il metilene diagnostici della presenza di residui acetato).

Il grado di idrolisi medio è stato quindi utilizzato per la stima del contenuto in etilene, riportandolo in grafico insieme ai valori degli integrali a 3.6 e 1.1-1.6 ppm dei campioni (Figura 76 e Figura 77). Osservando i grafici si nota come i dati relativi ai campioni siano sulla linea ideale che congiunge i due componenti puri utilizzati nella miscela (PA88 ed EV-3 per la prova ExA, PA88 ed EV-2 per la prova ExB). In particolare i campioni di film tal quale (indicati con la sigla 1 sui grafici) di entrambe le prove si trovano al centro della distanza, mentre i campioni provenienti dalle dispersioni dei film in acqua a freddo, indicati sui grafici con le sigle 2s e 2i, tendono ad avvicinarsi al composto puro di riferimento.

Tabella 9: Composizione delle soluzioni di partenza, e grado di idrolisi delle frazioni ottenute secondo la metodologia proposta.

| Prova | Composizione iniziale | Campione ^a | G.I. ^b CH ₃ | G.I. ^c CH ₂ | G.I. medio |
|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| ExA | PA88:EV-3 1:1 | 1 | 93.7 | 93.0 | 93.3 |
| | | 2s | 90.7 | 89.5 | 90.1 |
| | | 2i | 98.7 | 98.6 | 98.6 |
| ExB | PA88:EV-2 1:1 | 1 | 94.0 | 93.7 | 93.8 |
| | | 2s | 91.2 | 90.9 | 91.0 |
| | | 2i | 98.2 | 98.6 | 98.4 |
| | | 2i ^d | 97.4 | 97.9 | 97.7 |

Note: a) Provenienza dei campioni: 1 film tal quale; 2s da frazione solubile in acqua; 2i da frazione insolubile in acqua; b) Grado di idrolisi calcolato attraverso la retta di taratura degli integrali relativi ai gruppi metile delle unità vinilacetato; c) Grado di idrolisi calcolato attraverso la retta di taratura degli integrali relativi ai gruppi metilene delle unità vinilacetato; d) Una parte di film non si è dispersa neanche dopo una notte in agitazione.

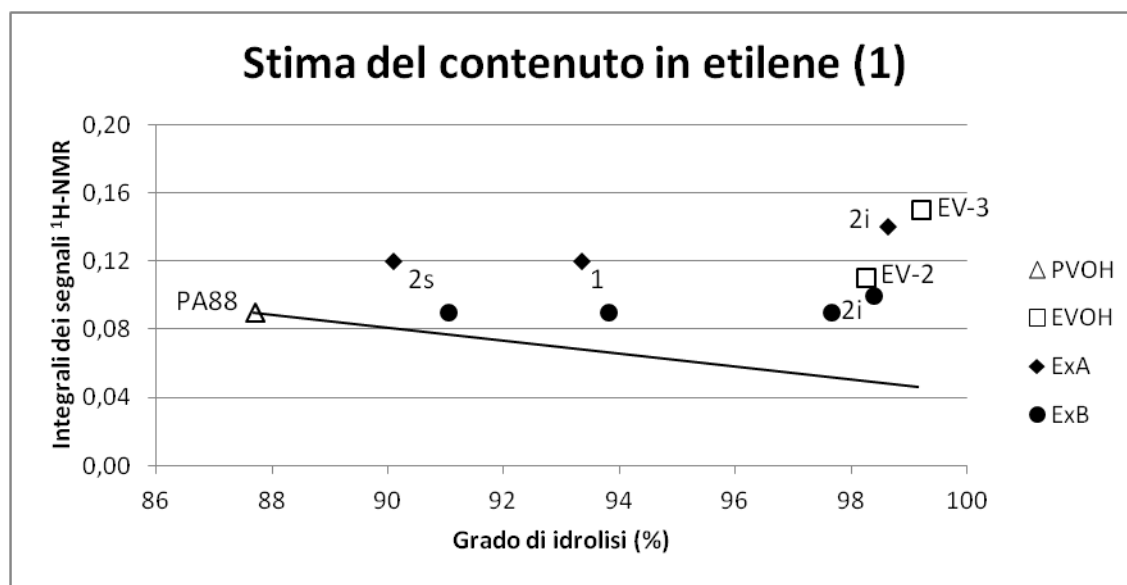


Figura 76: Stima del contenuto in etilene rispetto al segnale a 3.6 ppm delle frazioni isolate dalle miscele PVOH/EVOH analizzate (indicatori pieni) rispetto a componenti puri (indicatori vuoti).

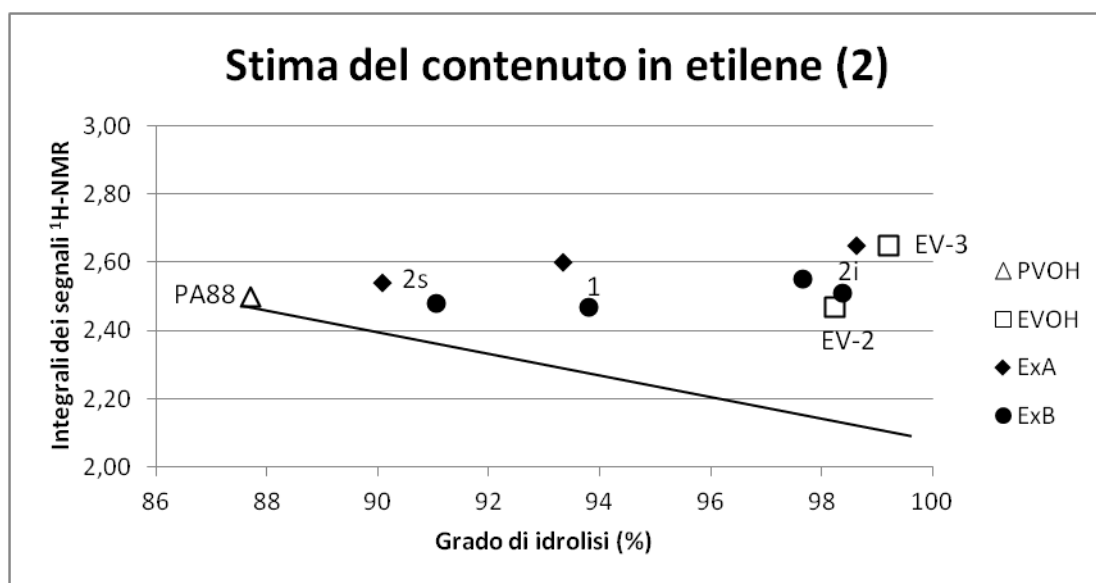


Figura 77: Stima del contenuto in etilene rispetto al segnale a 1.1-1.6 ppm delle frazioni isolate dalle miscele PVOH/EVOH analizzate (indicatori pieni) rispetto a componenti puri (indicatori vuoti).

Nei grafici è riportata anche la dipendenza lineare tra il grado idrolisi e gli integrali dei segnali relativi ai PVOH che non contengono etilene. Come riportato nel paragrafo precedente non si ottengono analoghe correlazioni lineari per gli EVOH, ma la lontananza da questa retta è proporzionale al contenuto in etilene.

4.2.2 Caratterizzazione $^{13}\text{C-NMR}$

A differenza di quanto osservato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, nella caratterizzazione mediante $^{13}\text{C-NMR}$ di PVOH ed EVOH risulta più semplice individuare i segnali caratteristici di uno o dell'altro polimero, anche applicando campi magnetici di potenza modesta [100, 101]. In letteratura sono tuttavia presenti soltanto caratterizzazioni di polimeri in cui la percentuale del monomero minoritario varia dall'8 al 45%. Gli EVOH utilizzati in questo lavoro di tesi hanno un contenuto in etilene molto basso, che, come già presentato nella sezione precedente, può essere mascherato da un'idrolisi non completa del polimero.

In Figura 78 sono riportati gli spettri $^{13}\text{C-NMR}$ di tre polivinilacoli rispettivamente un PVOH parzialmente idrolizzato (A), un PVOH idrolizzato (B) ed un EVOH idrolizzato (C). Nello spettro B sono presenti soltanto segnali relativi all'unità ripetitiva del vinilalcol: il sistema di segnali a 65, 66 e 68 ppm del CH ed il multipletto a 44

ppm del CH₂. In un PVOH parzialmente idrolizzato (A) compaiono anche i segnali relativi ai CH₂ delle diadi VA-VOH (vinilacetato alternate con le unità vinilalcol) e VA-VA rispettivamente a 41 ed a 38 ppm. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei gruppi acetato non idrolizzati rispettivamente a 174 (C=O, non riportato in figura) e a 21 ppm (CH₃).

Il ¹³C-NMR di un EVOH (Figura 78, spettro C) presenta una coppia di segnali a 37 e 36 ppm ed un segnale a 21 ppm. In letteratura questi segnali sono assegnati rispettivamente ai CH₂ in α ed in β dell'unità etilene, rispetto al CH-OH [101].

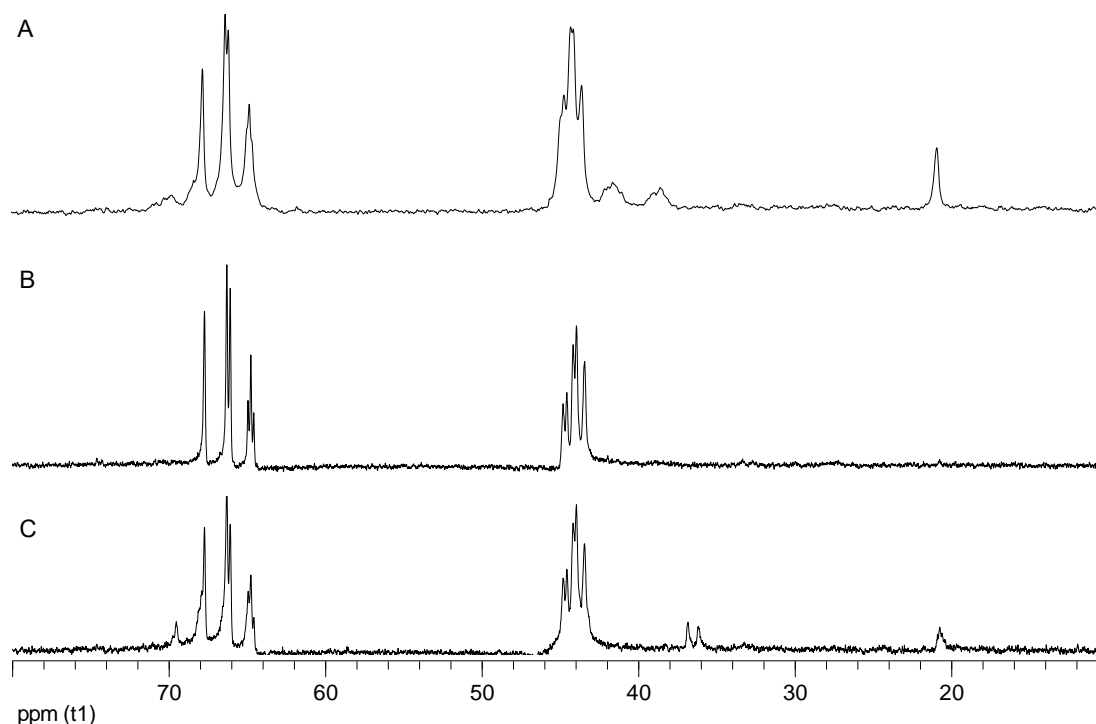


Figura 78: Spettri ¹³C-NMR a 50MHz in D₂O di PA88 (A), PA99 (B) ed EV-3 (C).

Rispetto alla caratterizzazione ¹H-NMR, la spettroscopia ¹³C-NMR si presenta come una tecnica complementare e non sostitutiva. Nel caso di una miscela di polivinilalcoli a diverso grado di idrolisi e contenuto in etilene, infatti, i segnali ¹³C-NMR si troverebbero parzialmente sovrapposti. Inoltre le analisi ¹³C-NMR richiedono tempi di acquisizione molto più lunghi ed è quindi consigliabile utilizzarle soltanto nei casi in cui è richiesta una seconda conferma dei dati ¹H-NMR.

5 Conclusioni

La ricerca svolta nei tre anni di dottorato si è sviluppata in stretto contatto con la realtà industriale e con le problematiche relative allo sviluppo di prodotti innovativi. In stretto contatto con l'azienda Vinavil S.p.A sono state quindi individuate e approfondite nuove possibilità di sviluppo per le formulazioni di adesivi a base acqua. Infatti le dispersioni acquose di materiali polimerici hanno un elevato interesse in importanti applicazioni tecnologiche per il loro basso impatto ambientale. Esse trovano largo utilizzo in molti settori come quello degli adesivi, delle vernici, degli inchiostri, della produzione di film protettivi, ecc.

La ricerca di nuove formulazioni richiede uno studio approfondito non solo dei materiali polimerici ma anche degli additivi. L'attività svolta in questi tre anni è stata quindi rivolta sia alla sintesi di nuovi copolimeri del vinilacetato sia allo studio delle interazioni tra alcuni dei componenti della formulazione con particolare attenzione per il colloide protettore.

Nella scelta di possibili nuove soluzioni è necessario valutare i problemi di impatto ambientale e di rischio di tossicità per gli utilizzatori dei prodotti e dei manufatti con questi ottenuti. Questa esigenza, che da diversi anni indirizza le scelte delle industrie chimiche, è diventata ancora più stringente dopo la normativa REACH che ha determinato l'eliminazione dalle formulazioni commerciali di numerosi additivi comunemente impiegati in passato.

Un altro aspetto fondamentale delle ricerche di interesse industriale è la valutazione dei costi e della disponibilità delle materie prime, aspetto che può rendere non applicabili soluzioni interessanti dal punto di vista accademico.

Sulla base delle precedenti osservazioni, per la sintesi di copolimeri con struttura chimica opportuna per di ottenere prodotti con performance elevate, è stato necessario selezionare adeguati comonomeri e induritori e valutare le emissioni prodotte nella reticolazione. Infatti gli adesivi a base acqua di tipo polivinilico hanno il vantaggio di una limitata o assente emissione di VOC (volatile organic compounds), ma l'utilizzo di copolimeri vinilici modificati può determinare nuove emissioni nella fase di crosslinking.

La ricerca di nuovi sistemi reticolanti è partita dalla considerazione che i prodotti attualmente utilizzati (polivinilacetati contenenti NMA come comonomero) contengono gruppi reticolanti che possono

generare, durante il processo di crosslinking, sostanze ad elevata tossicità come la formaldeide. La pressione normativa internazionale sta imponendo ai produttori tolleranze sempre più strette riguardo alle emissioni nocive, per cui negli ultimi 20 anni si sono moltiplicati gli studi su sistemi reticolanti alternativi, che non rilascino sostanze tossiche, ma che allo stesso tempo garantiscano le medesime prestazioni meccaniche degli attuali sistemi presenti sul mercato.

In questo lavoro di ricerca sono stati studiati vari sistemi alternativi all'impiego di NMA che potrebbero essere applicati per aumentare la resistenza all'acqua di formulazioni a base di polivinilacetato (PVAc). Tale risultato può essere ottenuto promuovendo la reticolazione del prodotto a seguito dell'introduzione sulla catena di gruppi reattivi (epossidico, ossazolinico, chetonico, ammidico), che possano dare reticolazione tra di loro o reagire con altri additivi presenti nella formulazione (diacidi, diidrazidi, $AlCl_3$, ecc.) incluso il polivinilalcol.

Un altro problema importante che è stato affrontato per lo studio di nuove formulazioni poliviniliche è la mobilità del PVOH nei film ottenuti dalle dispersioni acquose di polivinilacetato. Il colloide protettore, necessario per la sintesi in dispersione, è infatti responsabile della scarsa resistenza all'acqua da parte del film polimerico. Le soluzioni utilizzate in molti sistemi industriali prevedono l'aggiunta di prodotti in grado di reagire direttamente con il polivinilalcol ($AlCl_3$, diisocianati, dialdeidi). Infine, in alcuni casi, il polivinilalcol (PVOH) è stato sostituito in parte o completamente con copolimeri etilene-vinilalcol (EVOH), che, a parità di grado di idrolisi, mostrano una minore solubilità in acqua. Una parte della ricerca svolta in questi tre anni è stata quindi dedicata alla messa a punto di sistemi e protocolli diagnostici per confrontare i diversi sistemi in modo da proporre le soluzioni con i migliori risultati.

Per quanto riguarda la modifica del polimero di PVAc il primo comonomero studiato è stato l'allil glicidil etere (AGE). Si tratta di una molecola che possiede un doppio legame allilico per reagire con il vinilacetato (VAM) ed un anello epossidico, che, in presenza di opportuni attivatori, può reagire facendo reticolare le catene polimeriche tra loro. VAM e AGE hanno una buona compatibilità chimica: il copolimero p(VAM-AGE) è stato sintetizzato con successo sia in solvente che in dispersione acquosa mantenendo inalterata la funzione epossidica. Presso i laboratori dell'azienda Vinavil è stato effettuato uno scale-up della sintesi in dispersione da pochi grammi ad alcuni chilogrammi. In questo modo sul prodotto ottenuto in grande quantità è stato possibile effettuare oltre alla caratterizzazione

spettroscopica svolta nei laboratori universitari anche i test applicativi in azienda. Sono state quindi effettuate le prove di reticolazione con catalizzatori di diversa natura (acidi, basici, neutri e sali). Gli esperimenti condotti hanno evidenziato che i migliori attivatori per la reazione di reticolazione del copolimero VAM-AGE sono gli acidi organici (citrico e tartarico) e la diidrazide adipica (ADH). La catalisi acida è notoriamente utilizzata per favorire l'apertura dell'anello epossidico, tuttavia sostanze fortemente acide (H_2SO_4 , HCl e AlCl_3) idrolizzano completamente il gruppo epossidico formando il corrispondente diolo o prodotti di addizione, senza portare ad una reticolazione completa. La caratterizzazione spettroscopica, condotta mediante analisi ^1H -NMR delle frazioni estraibili con cloroformio dai film ottenuti con le diverse formulazioni, ha permesso di differenziare gli esiti dei diversi attivatori e di valutare le migliori condizioni di reticolazione. Questa metodologia diagnostica ha consentito infatti di identificare i prodotti solubili e quantificare la reticolazione sulla base della diminuzione di solubilità dei componenti rispetto alla dispersione non catalizzata.

Un altro aspetto che è stato analizzato è la variazione cromatica, che interviene in presenza di alcuni attivatori ed in particolare quando il pH della dispersione è basso (inferiore o uguale a 2). Infatti i film subiscono un forte imbrunimento se sottoposti a blando riscaldamento. Tra i vari sistemi analizzati è stato così osservato un comportamento negativo in presenza di tricloruro di alluminio che, oltre a determinare l'ingiallimento del film a temperatura ambiente e la completa apertura dei gruppi epossidici, induce un grado di reticolazione estremamente basso. Al contrario l'acido citrico e l'acido tartarico, oltre a produrre una buona reticolazione in fase di filmazione, non idrolizzano completamente i gruppi epossidici presenti nel polimero libero, che possono perciò reagire ulteriormente nel tempo. I film ottenuti da dispersioni attivate con acido citrico mantengono anche la stabilità cromatica se sottoposti a riscaldamento. Interessante è inoltre il risultato ottenuto in presenza di ADH molecola che non influenza il pH della dispersione. L'utilizzo di questo attivatore ha evidenziato una reticolazione paragonabile a quella ottenuta con gli acidi organici testati. In questo caso la reticolazione avviene per reazione diretta della diidrazide sull'anello epossidico: l'ADH si addiziona a due gruppi epossidici formando un ponte tra due catene di polimero.

Un aspetto ancora da migliorare è il tempo di vita della formulazione monocomponente ottenuta dopo l'aggiunta degli attivatori. Infatti l'aggiunta di catalizzatori acidi o ADH alla dispersione comporta

un'accelerazione nella reazione di apertura dell'anello epossidico, tanto che in 2-3 settimane si nota la formazione di grumi all'interno della formulazione che non ne rende più possibile l'utilizzo.

Un ulteriore miglioramento della formulazione risulta necessario anche sulla base delle prove condotte presso l'azienda: infatti la dispersione presenta qualità chimico-fisiche che soddisfano solo in parte i requisiti richiesti per un adesivo monocomponente. Questo comportamento è stato attribuito all'azione dell'AGE come possibile terminatore di catena, comportamento che non permette una sufficiente crescita delle catene di copolimero. Questa limitazione si riflette in bassi valori di WATT91 e creep. Inoltre l'aggiunta di reticolanti alla formulazione migliora la resistenza all'acqua del film formato, ma non ottempera alle richieste prestazionali per rientrare nella categoria D3. Infine la non alta stabilità nel tempo del gruppo epossidico compromette notevolmente la shelf-life della dispersione determinando un aumento di viscosità che rende più difficile l'applicazione del prodotto.

Il secondo monomero studiato in questo progetto di ricerca è la 2-isopropenil-2-ossazolina (ipOXA), molecola contenente, oltre al doppio legame carbonio-carbonio, un anello ossazolinico. La reazione dei gruppi ossazolo con acidi carbossilici è già commercialmente sfruttata in resine acriliche [29, 30]. Si è pensato quindi di trasferire tale tecnologia su copolimeri del vinilacetato. Tuttavia la sintesi in solvente del copolimero si è rivelata complicata a causa della diversa reattività dei due monomeri. Anche l'utilizzo di un terzo monomero (ad esempio metil metacrilato o stirene), con reattività intermedia tra VAM ed ipOXA, non ha portato ai risultati desiderati. Il copolimero p(VAM-ipOXA) è stato tuttavia sintetizzato con successo utilizzando una procedura ispirata alla tecnologia core/shell, in cui l'ipOXA è stata addizionata nella parte finale della sintesi, quando cioè era stato aggiunto già l'80% del vinilacetato. Del copolimero così ottenuto è stata valutata la reattività in presenza di composti contenenti gruppi acidi (acido tartarico, acido adipico ed un copolimero tra VAM e acido itaconico). La reticolazione è stata osservata soltanto nell'esperimento con acido tartarico.

Un'ulteriore prova di reattività del polimero p(VAM-ipOXA) è stata condotta utilizzando un polivinilalcol commerciale contenente residui acidi sulla catena. Benché i risultati sperimentali mostrino soltanto una parziale reticolazione tra i due polimeri, questo dato è incoraggiante perché permetterebbe di ancorare il PVOH al polimero, con evidenti vantaggi per quanto riguarda il miglioramento della

resistenza all'acqua. Lo sviluppo del polimero p(VAM-ipOXA) relativamente alla messa a punto della sintesi in dispersione acquosa richiederà in futuro ulteriori studi di ottimizzazione per la crescita del copolimero. Successivamente andranno quindi effettuate le prove per la valutazione della reattività e stabilità di dispersioni contenenti anche i composti promotori della reticolazione.

Un altro sistema reticolante studiato è attualmente già utilizzato in resine acriliche e si basa sulla reazione tra una diidrazide ed un polimero contenente un gruppo chetonico. Il monomero utilizzato è la diacetone acrilammide (DAAM). In questo lavoro di ricerca è stata condotta con successo la polimerizzazione in solvente tra VAM e DAAM. Inoltre è stato sintetizzato l'addotto tra DAAM e ADH, integrando la caratterizzazione spettroscopica FT-IR già presente in letteratura [85] con quella NMR. Le successive prove di reattività tra il copolimero p(VAM-DAAM) e la diidrazide hanno evidenziato ottimi risultati. Infatti la reticolazione avviene a temperatura ambiente durante la formazione del film, per evaporazione del solvente. La messa a punto della sintesi del copolimero in dispersione richiederà tuttavia ulteriori studi, in quanto prove preliminari condotte presso l'azienda Vinavil hanno evidenziato una bassa compatibilità chimica tra i due monomeri nelle condizioni di sintesi richieste per la dispersione acquosa.

L'ultimo copolimero del vinilacetato studiato è stato quello con l'acrilammide (AM). Recentemente è stato pubblicato un brevetto [51] in cui viene usata l'AM al posto dell'NMA (N-metilol-acrilammide), attuale monomero utilizzato nelle formulazioni commerciali di PVAc per produrre dispersioni reticolabili. I polimeri con acrilammide hanno il vantaggio di non emettere formaldeide, con ovvi benefici in termini di sicurezza per i lavoratori e gli utilizzatori finali dei prodotti incollati. Questo sistema, nonostante sia stato riportato come adatto per la reticolazione di polivinilacetato, non sembra realmente efficace quando utilizzato in formulazioni industriali. In questo progetto di ricerca è stata studiata la reattività del copolimero p(VAM-AM) nei confronti del tricloruro di alluminio, confrontando i risultati con quelli già pubblicati da Salvini [96] per il copolimero tra VAM e NMA.

Dagli studi condotti è stato possibile verificare una variazione di solubilità attribuibile ad un effetto coordinante del tricloruro di alluminio verso i gruppi ammidici dell'acrilammide contenuta nel copolimero. Non è stato possibile evidenziare la formazione di nuovi legami in quanto non sono state riscontrate variazioni delle caratteristiche spettroscopiche del copolimero prima e dopo l'aggiunta

di AlCl_3 . Lo shift ipotizzabile per i segnali relativi ai gruppi coinvolti nella coordinazione non è probabilmente evidenziabile a causa della sovrapposizione dei segnali dei gruppi non coordinati o del debole effetto della coordinazione sul chemical shift. Al contrario, come riportato in letteratura, mediante spettroscopia ^1H e ^{13}C -NMR era stato possibile confermare la reticolazione per il copolimero con NMA osservando la formazione di ponti dimetiletere tra le catene di polimero. In accordo con la diversa reattività dei due comonomeri (AM e NMA) si osserva anche un diverso comportamento dei film ottenuti dai due diversi copolimeri. Infatti mentre il film ottenuto in presenza di NMA risulta irreversibile, il film ottenuto dal sistema $\text{p(VAM-AM)} + \text{AlCl}_3$ appare irreversibile solo in un primo momento, solubilizzandosi dopo un contatto prolungato con il solvente. Questo risultato è in accordo con la presenza di forti interazioni tra i gruppi elettrondonatori del polimero ed il metallo, facilmente rimovibili in presenza di solventi coordinanti. Per confermare il ruolo importante del tricloruro di alluminio, è stata effettuata una prova utilizzando una soluzione di Al(OH)_3 in acido acetico glaciale. La presenza di acido acetico è indispensabile per solubilizzare l'idrossido di alluminio, che tuttavia in queste condizioni ha mostrato un basso potere coordinante nei confronti dei residui dell'acrilammide e il film ottenuto è risultato reversibile anche dopo poche ore dalla formazione.

Questi risultati permettono di ipotizzare possibili vantaggi applicativi soltanto utilizzando miscele dei due copolimeri, oppure sintetizzando terpolimeri tra VAM, AM ed NMA (a vari rapporti AM/NMA). Infatti in questo modo è possibile mantenere l'effetto positivo del crosslinking determinato dalla presenza di NMA, limitando l'emissione di formaldeide per la contemporanea presenza del copolimero dell'acrilammide. L'aggiunta del copolimero p(VAM-AM) può infatti contribuire ad aumentare la stabilità del giunto riducendo la quantità di NMA attualmente necessaria e quindi l'emissione di formaldeide. Un altro effetto positivo di questa formulazione potrebbe derivare dal contributo dei residui ammidici dell'acrilammide come "scavenger" di formaldeide rilasciata dall'NMA.

Per quanto riguarda lo studio di sistemi di crosslinking per diminuire la mobilità del PVOH sono state studiate due classi di reagenti: i diisocianati e le dialdeidi protette. Per valutare la reticolazione del PVOH e l'effetto dei diversi reagenti è stato necessario sviluppare un protocollo diagnostico, mediante analisi ^1H -NMR, per la valutazione quantitativa del PVOH ancora solubile nei film ottenuti.

Per quanto riguarda i diisocianati è stata valutata la reattività del catalizzatore XM-501, costituito da una miscela di oligomeri dell'esametilendiisocianato (HMDI), con il polivinilalcol. La reazione coinvolta in questo tipo di reticolazione, tra i residui ossidrilici del PVOH e i gruppi isocianato, porta alla formazione di ponti uretanici. Questa reazione compete tuttavia con la formazione di poliurea per la reazione degli isocianati con l'acqua presente nell'ambiente di reazione come solvente. La presenza di un co-solvente è risultata determinante per favorire la reazione dell'isocianato con il PVOH, limitando la reazione secondaria con l'acqua. Infatti è stato osservato che aggiungendo AcOBu in rapporto 1 a 9 con il catalizzatore, la percentuale di PVOH solubile nel film è minore di quanto osservato utilizzando il catalizzatore tal quale. I risultati ottenuti evidenziano per l'AcOBu un ruolo di protezione del catalizzatore dal contatto con acqua, sia nella fase di miscelazione che in quella di filmazione. Le indicazioni ottenute risultano interessanti per formulazioni bicomponente mentre in futuro sarebbe interessante approfondire la reattività della miscela, per avere indicazioni su eventuali formulazioni monocomponente.

Il secondo sistema studiato per l'immobilizzazione del PVOH è la reazione di acetalizzazione in ambiente acido tra i residui ossidrilici del PVOH ed una dialdeide. In questo lavoro di ricerca è stata utilizzata la glutaraldeide in forma protetta come addotto con sodio metabisolfito (GABNA), valutando la reattività con il PVOH in acqua, in presenza di un attivatore acido e variando la modalità di filmazione (lenta o veloce). Le prove di reattività sono state condotte attivando l'aldeide con acidi protici (HCl, AcOH) e con $AlCl_3$. L'effetto dell'acido acetico è risultato estremamente limitato nel favorire il processo di crosslinking della glutaraldeide con il PVOH. L'utilizzo di GABNA in presenza di un acido protico forte, come HCl, porta invece alla formazione di un prodotto molto reticolato e alla quasi completa insolubilità del PVOH. Anche l'utilizzo di un acido di Lewis come $AlCl_3$, ha portato a un prodotto completamente insolubile. In quest'ultimo caso è risultato interessante distinguere il ruolo dell'acido sul GABNA dall'effetto coordinante del metallo. Infatti l'alluminio è risultato avere un ruolo attivo nella reticolazione del PVOH e anche in presenza di solo $AlCl_3$, dopo filmazione lenta, si osserva la formazione di un film pressoché insolubile in acqua e in DMSO.

La modalità di filmazione è risultata fondamentale ai fini di un'efficace azione di crosslinking. È stata infatti riscontrata differenza nella solubilità dei film ottenuti per veloce evaporazione dell'acqua a

pressione ridotta, rispetto ad una lenta filmazione a pressione e temperatura ambiente. Nel secondo caso sono stati ottenuti film più insolubili. Si può ipotizzare che una lenta evaporazione del solvente possa favorire un migliore assestamento delle catene polimeriche rendendo in ogni caso più efficaci le interazioni tra crosslinker e PVOH.

Infine è stato sviluppato un metodo per il riconoscimento della tipologia di polivinilalcoli presenti nelle formulazioni. Infatti la solubilità di un PVOH dipende in gran parte dal grado di idrolisi, ma anche dall'eventuale contenuto in etilene (copolimeri etilene-vinilalcol, EVOH). Piccole variazioni nell'uno o nell'altro parametro possono rendere un polivinilalcol totalmente insolubile in acqua e di conseguenza non utilizzabile come colloide protettore. La selezione del tipo di polivinilalcol deve quindi essere fatta rispettando determinati valori di grado di idrolisi [88% - 99%] e contenuto in etilene [inferiore al 6%]. Per questo motivo, a livello industriale sono spesso utilizzate miscele di polivinilalcoli per ottenere prodotti con maggiore resistenza all'acqua ed all'umidità. Nasce quindi la necessità di osservare il comportamento di tali miscele nei confronti, per esempio, di lavaggi con acqua (a diversa temperatura e con diversi tempi di contatto) del film polimerico, analizzando la frazione solubile.

La spettroscopia NMR si presenta come un valido strumento sia per la determinazione del grado di idrolisi, che per la stima del contenuto in etilene. In particolare, attraverso esperimenti ^{13}C -NMR di PVOH ed EVOH, è possibile identificare i segnali diagnostici della presenza di etilene. Tuttavia la piccola percentuale di etilene eventualmente presente nei polivinilalcoli utilizzabili come colloidi protettori richiede quantità di campione e tempi di analisi molto maggiori rispetto alla spettroscopia ^1H -NMR. La presenza di gruppi acetato residui sul polivinilalcol è identificabile con la comparsa negli spettri ^1H -NMR del segnale relativo al CH_3 a circa 2 ppm e per la presenza di uno shift dei segnali relativi al CH-OH (da 3.8 a 3.6 ppm) ed al CH_2 (da 1.4 a 1.7 ppm) adiacenti al gruppo acetato. Si osservano conseguentemente anche variazioni nei rapporti tra gli integrali dei segnali. Attraverso esperimenti ^1H -NMR su composti puri sono state costruite due rette di taratura correlando gli integrali dei CH_3 (a 2 ppm) e dei CH_2 (a 1.7 ppm) in funzione del grado di idrolisi del polivinilalcol. Dato che i segnali considerati non hanno sovrapposizioni con segnali dovuti alla presenza di etilene, le rette appena descritte consentono di determinare il grado di idrolisi sia di PVOH che di EVOH.

La presenza di etilene nella catena polimerica determina lo shift dei segnali relativi al CH-OH (da 3.8 a 3.6 ppm) ed al CH₂ adiacenti all'unità etilenica (da 1.4 a 1.3 ppm). Le variazioni spettroscopiche dovute all'etilene si sovrappongono a quelle derivanti dalla presenza di gruppi acetato. Riportando in grafico gli integrali relativi ai segnali appena descritti in funzione del grado di idrolisi è quindi possibile osservare che mentre per un PVOH a vario grado di idrolisi i valori degli integrali giacciono su di un'unica retta, gli integrali di un EVOH si discostano da essa al crescere della quantità di etilene presente. Questo comportamento permette quindi di discriminare tra PVOH ed EVOH combinando la determinazione del grado di idrolisi con l'analisi dei segnali relativi agli shift causati dalla presenza di etilene. È inoltre possibile fare una stima qualitativa del contenuto in etilene. Per il momento il metodo è stato applicato con successo nella caratterizzazione di miscele modello (ottenute solubilizzando insieme a caldo PVOH ed EVOH), dove i componenti sono stati separati grazie alla loro diversa solubilità in acqua a temperatura ambiente. Lo sviluppo del metodo dovrebbe consentire di caratterizzare estratti provenienti da campioni di dispersioni reali.

I risultati ottenuti in questo lavoro di ricerca e presentati in questa tesi sono relativi ai dati divulgabili della ricerca svolta in questi tre anni e rappresentano un punto di partenza per lo sviluppo di nuove formulazioni presso l'azienda Vinavil.

6 Parte sperimentale

6.1 Materiali

6.1.1 Solventi

- Acetato di butile (AcOBu), Carlo Erba, 99%.
- Acetato di etile, Fluka, 99%.
- Acetone, Aldrich, 99.9%.
- Acqua deionizzata MilliQ.
- Acqua deuterata, D₂O, Aldrich 99.9%. Contiene acqua come standard interno per ¹H-NMR (δ_{H} a 4.79 ppm).
- Cloroformio (CHCl₃), Aldrich, 99.0-99.4%.
- Cloroformio-d (CDCl₃), Aldrich, 99.8%. Contiene cloroformio come standard interno per ¹H-NMR (δ_{H} a 7.26 ppm).
- Dietiletere, Riedel-deHaën, 99.5%.
- Dimetilsolfossido (DMSO), Aldrich, 99.9%.
- Dimetilsolfossido-d₆ (DMSO-d₆), Aldrich 99.96%. Contiene DMSO come standard interno per ¹H-NMR (δ_{H} a 2.50 ppm).
- Esano, Aldrich, 95%.
- Etere di petrolio, frazione 40-60°C, Aldrich, 95%.
- Metanolo (MeOH), Aldrich, 99.8%.
- Metanolo-d₄ (CD₃OD), Aldrich, 99.8%. Contiene metanolo come standard interno per ¹H-NMR (δ_{H} a 3.31 ppm).
- Pentano, Fluka, 99+%.

6.1.2 Reagenti e prodotti

- Acetato d'ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), Aldrich, 98%.
- Acido acetico glaciale (AcOH), Carlo Erba, 99.5%.
- Acido adipico, Merk, 99%.
- Acido 4,4'-Azobis(4-cianopentanoico) (ABCPA), Aldrich, 75%.
- Acido benzoico, Aldrich, 99.5%.
- Acido citrico, Carlo Erba, 99.5%. ^1H -NMR (D_2O , 200MHz) δ_{H} (ppm): 2.87 (CH_2).
- Acido cloridrico (HCl), Riedel-deHaën, 37%, $d=1.2$ g/mL.
- Acido itaconico, 99%, fornito da Vinavil.
- Acido tartarico, Aldrich, 99%. ^1H -NMR (D_2O , 200MHz) δ_{H} (ppm): 4.74 (CH_2OH). ^{13}C -NMR (D_2O , 50MHz) δ_{C} (ppm): 72.2 (CH_2OH); 175.2 (COOH).
- Acido solforico (H_2SO_4), Riedel-de Haën, 98%, $d=1.84$ g/mL.
- Acrilammide (AM), 99%, fornita da Vinavil. ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 200MHz) δ_{H} (ppm): 5.58 (dd, $J_{\text{cis}}=9.3$ Hz, $J_{\text{gem}}=3.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.05 (dd, $J_{\text{trans}}=17.2$ Hz, $J_{\text{gem}}=3.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.19 (dd, $J_{\text{trans}}=17.2$ Hz, $J_{\text{cis}}=9.3$ Hz, 1H, $\text{CH}=$); 7.10 (m, 1H, NH_2); 7.52 (m, 1H, NH_2).
- Addotto glutaraldeide metabisolfito di sodio (GABNA), 99%, fornito da Vinavil.
- Allil glicidil etere (AGE, Schema 12), Aldrich, 99+%. ^1H -NMR (CD_3Cl , 200MHz) δ_{H} (ppm): 2.61 (dd, $J=5.0$ Hz, $J=2.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2$ [C_3]); 2.80 (dd, $J=5.0$ Hz, $J=4.2$ Hz, 1H, CH_2 [C_3]); 3.17 (m, 1H, CH [C_2]); 3.40 (dd, $J=11.4$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2$ [C_1]); 3.73 (dd, $J=11.4$ Hz, $J=3.1$ Hz, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2$ [C_1]); 4.04 (m, 2H, CH_2-O [C_4]); 5.20 e 5.29 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.92 (m, 1H, $\text{CH}=$). ^1H -NMR (D_2O , 200MHz, Figura 3) δ_{H} (ppm): 2.76 e 2.95 (m, 2H, CH_2 [C_3]); 3.28 (m, 1H, CH [C_2]); 3.42 e 3.93 (m, 2H, CH_2 [C_1]); 4.10 ppm (m, 2H, CH_2 [C_4]); 5.28 e 5.35 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.96 ppm (m, 1H, $\text{CH}=$). ^{13}C -NMR (D_2O , 50MHz, Figura 5) δ_{C} (ppm): 45.1 (C_3); 51.6 (C_2); 70.6 e 72.0 (C_1 e C_4); 118.2 ($\text{CH}_2=$); 133.7 ($\text{CH}=$).

- α,α' -azoisobutirronitrile (AIBN), Fluka, 98%.
- Benzaldeide, Merk, 98%.
- Bicarbonato di sodio (NaHCO_3), BDH Prolabo, 99%+.
- Bromuro di potassio (KBr), Aldrich, 99+%.
- Cloruro di amonio (NH_4Cl), Aldrich, 99.5%.
- Diacetone acrilammide (DAAM, Schema 21), 99%, fornito da Vinavil. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.42 (s, 6H, CH_3); 2.10 (s, 3H, COCH_3); 2.95 (s, 2H, CH_2); 5.54 (dd, $J_{\text{cis}}=9.7$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.01 (dd, $J_{\text{trans}}=16.9$ Hz, $J_{\text{cis}}=9.7$ Hz, 1H, $\text{CH}=$); 6.09 (m, 1H, NH); 6.16 (dd, $J_{\text{trans}}=16.9$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 27.4 (CH_3); 31.7 (COCH_3); 51.0 (CH_2); 52.3 (NH-C); 125.6 ($\text{CH}_2=$); 131.9 ($\text{CH}=$); 165.5 (CON); 208.0 (CO). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.34 (s, 6H, CH_3); 2.13 (s, 3H, COCH_3); 3.05 (s, 2H, CH_2); 5.66 (dd, $J_{\text{cis}}=9.3$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.09 (dd, $J_{\text{trans}}=17.0$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.22 (dd, $J_{\text{trans}}=17.0$ Hz, $J_{\text{cis}}=9.3$ Hz, 1H, $\text{CH}=$). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 50MHz) δ_{C} (ppm): 26.7 (CH_3); 30.9 (COCH_3); 50.7 (CH_2); 52.0 (NH-C); 126.7 ($\text{CH}_2=$); 130.7 ($\text{CH}=$); 167.6 (CON); 213.5 (CO). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.30 (s, 6H, CH_3); 2.01 (s, 3H, COCH_3); 2.96 (s, 2H, CH_2); 5.51 (dd, $J_{\text{cis}}=9.9$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.03 (dd, $J_{\text{trans}}=17.0$ Hz, $J_{\text{gem}}=2.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$); 6.26 (dd, $J_{\text{trans}}=17.0$ Hz, $J_{\text{cis}}=9.9$ Hz, 1H, $\text{CH}=$); 7.79 (m, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 27.5 (CH_3); 31.8 (COCH_3); 51.0 (CH_2); 51.8 (NH-C); 124.9 ($\text{CH}_2=$); 133.0 ($\text{CH}=$); 164.6 (CON); 207.5 (C=O). FT-IR in pasticca di KBr (cm^{-1}): 3283(ff), 3177(d), 3088(m), 2983(m), 2899(d), 2800 (d), 1965(d), 1717(ff), 1657(f), 1622(f), 1557(ff), 1365(m), 1259(f), 1146(m), 984(m), 730(d).
- Diidrazide adipica (ADH), 98%+, fornita da Vinavil. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.56 (m, 4H, CH_2); 2.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CON}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 50MHz) δ_{C} (ppm): 24.4 (CH_2); 33.2 ($\text{CH}_2\text{-CON}$); 175.2 (CONH). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.44 (m, 4H, CH_2); 1.98 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CON}$); 4.14 (m, 2H, NH_2); 8.92 (m, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 25.4 (CH_2); 33.7 (CH_2CON); 171.9 (CON). FT-IR in pasticca di KBr (cm^{-1}): 3316(ff); 3289(sp, ff), 3201(sp, m); 3180(m), 3047(d), 2927(m), 2862(d), 1633(ff), 1533(f), 1471(d), 1461(d), 1432(d),

1379(m), 1324(d), 1308(d), 1275(m), 1218(d), 1166(m), 1037(f), 986(f), 959(d), 697(m), 609(f).

- Easaqua XM 501, Pertstorp, oligomero di HMDI (esametilendiisocianato).
- Etilendiammina, Aldrich, 95%.
- Glicina, Aldrich, 99.5%.
- Idrossido di sodio (NaOH), Riedel-deHaën, 99%.
- 2-isopropenil-2-ossazolina (ipOXA, Schema 17), Aldrich, 99+%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 2.01 (m, 3H, CH_3); 3.94 (m, 2H, N- CH_2); 4.28 (m, 2H, O- CH_2); 5.41 (m, 1H, $\text{CH}_2=$); 5.79 (m, 1H, $\text{CH}_2=$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 19.3 (CH_3); 55.0 (N- CH_2); 67.3 (O- CH_2); 121.6 ($\text{CH}_2=$); 132.7 (C=); 165.5 (C=N).
- K-polymer, polivinilalcol contenente gruppi acidi, fornito da Vinavil.
- L-prolina, Aldrich, 99+%.
- Polivinilalcoli a diverso grado di idrolisi [PA88, PA92, PA98, PA99] e contenuto in etilene [EV-1, EV-2, EV-3] forniti da Vinavil.
- Tensioattivo anionico: solfosuccinato monoestere polietossilato sale sodico, soluzione acquosa al 30%.
- Tricloruro di alluminio (AlCl_3), in soluzione acquosa al 28%, fornita da Vinavil.
- Trifenilfosfina (PPh_3), Fluka, 97%. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 200MHz): δ_{H} (ppm) 7.23 (m, 6H, CH meta); 7.39 (m, 9H, CH orto e CH para).
- Triidrossido di alluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], Aldrich, reagent grade.
- Vinilacetato monomero (VAM, Schema 1), Aldrich, 99+%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 2.12 (s, 3H, CH_3); 4.56 (dd, $J_{\text{cis}}=6.3$ Hz, $J_{\text{gem}}=1.6$ Hz; 1H, CH_2); 4.86 (dd, $J_{\text{trans}}=14.0$ Hz, $J_{\text{gem}}=1.6$ Hz; 1H, CH_2); 7.24 (dd, $J_{\text{trans}}=14.0$ Hz, $J_{\text{cis}}=6.3$ Hz; 1H, CH).

6.2 Apparecchiature e metodi analitici

6.2.1 Spettroscopia NMR

Gli esperimenti ^1H -NMR e ^{13}C -NMR sono stati registrati con uno spettrometro Varian VXR 200 operante alla frequenza di 199.985 MHz, oppure con uno spettrometro Varian Mercury Plus 400, operante alla frequenza di 399.921 MHz. Tutti gli spettri sono riportati in ppm e riferiti al TMS, utilizzato come standard esterno. L'elaborazione degli spettri è stata effettuata mediante software Mestre-C 4.3.2.0.

6.2.2 Spettroscopia FT-IR

Gli esperimenti FT-IR sono stati registrati con uno spettrometro Shimadzu FT-IR-8400S ed elaborati mediante software Spectrum v.3.0202. Gli spettri delle soluzioni (in solventi volatili) sono stati ottenuti depositando le soluzioni su finestre di KBr o CaF_2 , lasciando evaporare il solvente. Per tutti gli altri campioni sono state preparate pasticche, macinando il campione in KBr.

6.2.3 Caratterizzazione dei film polimerici

Laddove non diversamente indicato, i film polimerici, ottenuti per stesura di dispersioni acquose (addizionate o meno di agenti reticolanti), sono stati analizzati come segue:

- FT-IR del film;
- NMR in DMSO-d_6 sulla parte solubile di film;
- Estrazioni successive a partire dal film in:
 - Cloroformio a temperatura ambiente per 8 ore;
 - Acqua ad 80°C per 4 ore;

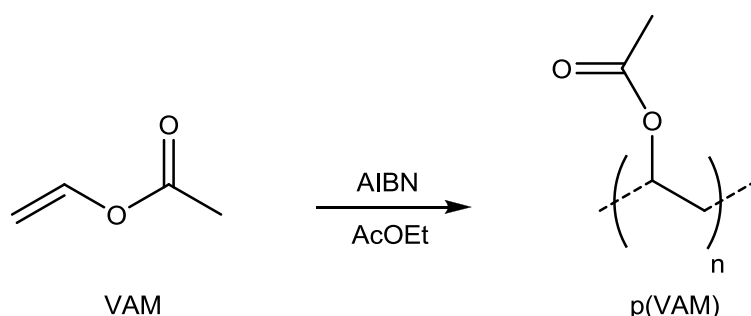
Le soluzioni sono state separate dal residuo dove possibile per semplice decantazione, altrimenti mediante centrifugazione. Tutti i residui sono stati lavati con il solvente estraente due volte. Il solvente è stato poi rimosso per evaporazione a pressione ridotta ed il soluto è stato caratterizzato tramite

spettroscopia NMR nel solvente deuterato corrispondente e spettroscopia FT-IR.

- FT-IR del residuo finale;
- NMR in DMSO- d_6 dell'eventuale frazione solubile presente nel residuo finale.

6.3 Sintesi

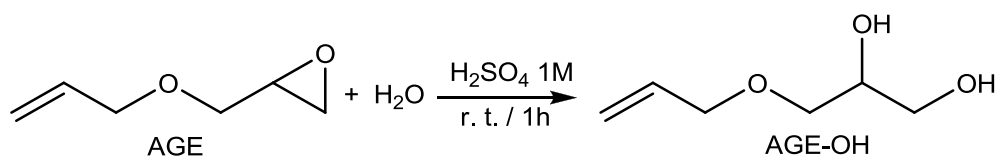
6.3.1 *p(VAM): polivinilacetato in solvente*



Schema 30: Sintesi in solvente organico del PVAc.

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti in atmosfera di azoto 35 mg di AIBN, 1 mL (10.74 mmol) di VAM e 5 mL di acetato di etile. La miscela è stata mantenuta per 6 ore a 60°C sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il prodotto è stato purificato per successive solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in etere di petrolio. Infine il prodotto è stato seccato sotto vuoto (860 mg, resa 82%). ^1H -NMR (CDCl_3 , 200MHz, Figura 9): δ_{H} (ppm) 1.75 (CH_2); 2.01 (CH_3); 4.86 (CH). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50MHz): δ_{C} (ppm) 21.0 (CH_3); 38.7, 39.1 e 39.8 (CH_2); 66.0, 66.4, 66.7, 67.0 e 67.9 (CH); 170.4 (CO). FT-IR (cm^{-1}) su lamina di CaF_2 : 2925(d), 1738(ff), 1434(d), 1372(m), 1241(ff), 1123(d), 1022(m), 946(d).

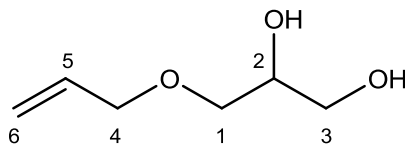
6.3.2 AGE-OH: 3-(allilossi)-propano-1,2-diolo



Schema 31: Idrolisi dell'AGE con acido solforico.

È stata adattata una procedura per l'idrolisi di epossidi [102].

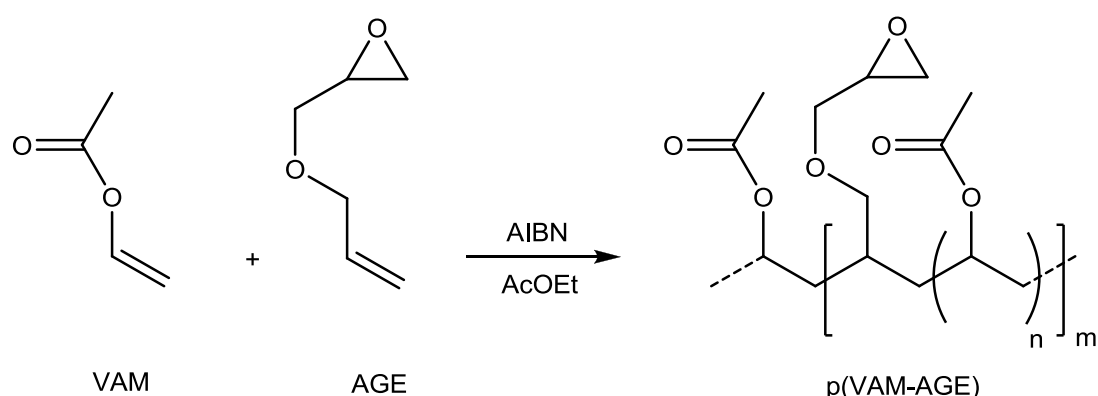
In un pallone da 25 mL sono stati introdotti 1 mL di AGE (8.34 mmol) e 5mL di acqua ottenendo un'emulsione sotto vigorosa agitazione in quanto l'AGE è poco solubile in acqua. Dopo aver addizionato 0.5 mL di una soluzione 1M di acido solforico, la miscela è stata lasciata reagire a temperatura ambiente per un'ora. Durante questo periodo si è formata una sola fase acquosa. Il pH della miscela è stato riportato a 6-7 (controllo via cartina indicatrice) per aggiunta di una soluzione 1M di NaOH. Dopo aver allontanato l'acqua per distillazione a pressione ridotta è stato ottenuto un residuo che è stato lavato due volte con 10mL di acetato di etile. Le due aliquote di soluzione sono state raccolte ed il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto finale (Schema 32) è un liquido incolore (629.5 mg, resa 63 %).



Schema 32: 3-(allilossi)-propano-1,2-diolo (AGE-OH).

¹H-NMR (D₂O, 200MHz; Figura 4): δ_H (ppm) 3.57 (m, 4H, CH₂ [C₁ e C₃]); 3.86 (m, 1H, CH [C₂]); 4.06 (m, 2H, CH₂ [C₄]); 5.27 e 5.34 (m, 2H, CH₂=); 5.95 (m, 1H, CH=). ¹³C-NMR (D₂O, 50MHz; Figura 6): δ_C (ppm) 62.8 (C₃); 70.4 (C₁ o C₄); 70.9 (C₂); 72.1 (C₁ o C₄); 118.2 (CH₂=); 133.7 (CH=). ¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz): δ_H (ppm) 2.48 (m 2H, OH); 3.48-3.74 (m, 4H, CH₂ [C₁ e C₃]); 3.88 (m, 1H, CH [C₂]); 4.02 (m, 2H, CH₂ [C₄]); 5.21 e 5.28 (m, 2H, CH₂=); 5.90 (m, 1H, CH=). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz): δ_C (ppm) 64.1 (C₃); 70.7 (C₂); 71.6 e 72.4 (C₁ e C₄); 117.6 (CH₂=); 134.2 (CH=).

6.3.3 *p(VAM-AGE)*: copolimero vinilacetato-AGE



Schema 33: Sintesi in solvente organico del polimero tra VAM e AGE.

In una provetta SovirelTM con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti in atmosfera di azoto 35 mg di AIBN, 1 mL (10.74 mmol) di VAM, 130 μL (1.13 mmol) di AGE e 5 mL di acetato di etile. La miscela è stata mantenuta per 6 ore a 90°C sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento il solvente è stato allontanato per distillazione a pressione ridotta ed il prodotto è stato purificato per successive solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in etere di petrolio. Infine il prodotto è stato seccato sotto vuoto (694 mg, resa 75%). ¹H-NMR (CDCl_3 , 200MHz, Figura 8) δ_{H} (ppm): 1.68 (CH_2 vinile + $\text{CH}-\text{CH}_2$ allile); 1.93 (CH_3); 2.49 e 2.68 (CH_2 epossido); 3.03 ppm (CH epossido); 3.26 - 3.59 ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$); 4.79 (CH vinile). ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50MHz; Figura 10) δ_{C} (ppm): 21.1 (CH_3); 39.2 (CH_2 vinile); 44.1 (CH_2 epossido) 50.8 (CH epossido); 66.8 e 68.0 (CH vinile); 71.8 (CH_2-O glicidile); 170.0 (CO). FT-IR (cm^{-1}) su lamina di CaF_2 , 2972(d), 1730(ff), 1435(d), 1373(m), 1239(ff), 1099(d), 1022(m).

6.3.4 VAGE: copolimero tra VAM e AGE in dispersione acquosa

In una provetta SovirelTM con tappo a vite e munita di ancorina magnetica, sono stati introdotti in atmosfera di azoto i diversi reagenti come riportato in Tabella 10.

La provetta è stata posta in un bagno ad olio alla temperatura iniziale di 65°C. Tutte le aggiunte sono state effettuate in atmosfera di azoto dopo aver abbassato la temperatura della soluzione mediante immersione in bagno di ghiaccio.

Al termine della reazione, dopo 5 ore e 30 minuti si ottiene una dispersione bianca viscosa. La conversione [82%] è stata calcolata su

un'aliquota di dispersione dopo allontanamento del solvente a pressione ridotta.

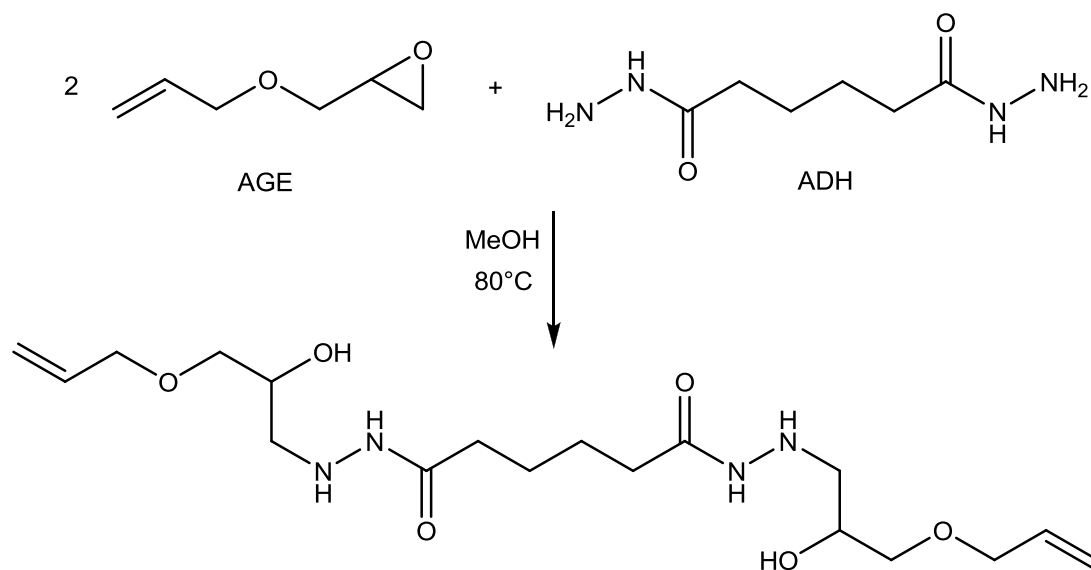
Tabella 10: Sintesi del polimero tra VAM e AGE in dispersione acquosa, con progressione delle aggiunte e delle condizioni di reazione.

| | VAM | AGE | PVOH ^a | H ₂ O | ABCPA ^b | TA ^c |
|--------------|--------|--------------------------|-------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| Base | 0.1 mL | 14 μ L | 1 mL | 1 mL | 70 μ L | 30 μ L |
| | | <i>30 minuti a 65°C</i> | | | | |
| I Aggiunta | 0.4 mL | 54 μ L | | | 280 μ L | |
| | | <i>60 minuti a 65°C</i> | | | | |
| II Aggiunta | 0.3 mL | 40 μ L | | | 210 μ L | |
| | | <i>60 minuti a 50°C</i> | | | | |
| III Aggiunta | 0.2 mL | 27 μ L | | | 140 μ L | |
| | | <i>180 minuti a 50°C</i> | | | | |

Note: a) Soluzione acquosa di polivinilalcol (11%) e NaHCO₃ (16,6%); b) Soluzione al 7% in H₂O con aggiunta di NaHCO₃ fino a completa solubilizzazione; c) Tensioattivo anionico, soluzione acquosa al 30%.

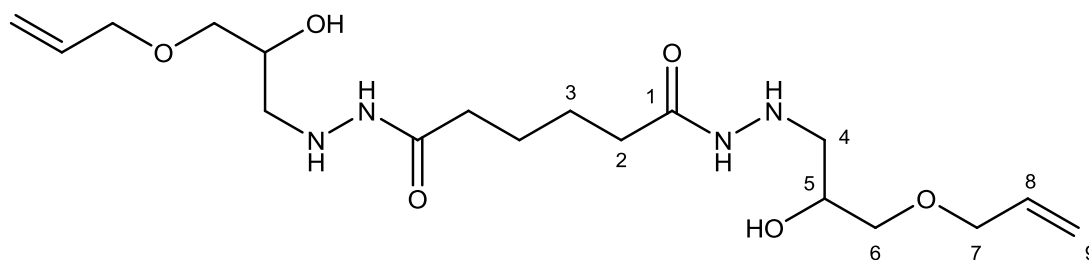
Il film ottenuto dalla dispersione è completamente solubile in DMSO. Inoltre è possibile isolare due frazioni estraendo il film con solventi a diversa polarità come cloroformio (a temperatura ambiente) e acqua (a 80°C).

6.3.5 AGE-ADH: *N*¹,*N*⁶-bis(3-(allilossi)-2-idrossipropil)adipoidrazide



Schema 34: Reazione tra AGE e ADH

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica, sono stati introdotti 100 μ L (0.83 mmol) di AGE, 71 mg (0.40 mmol) di ADH e 3mL di metanolo. Sotto agitazione è stata addizionata acqua goccia a goccia fino a completa solubilizzazione dell'ADH. La miscela è stata mantenuta a 80°C per 8 ore. Al termine della reazione il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Il solido è stato disperso in acetone e centrifugato due volte prima di essere asciugato sotto vuoto (110 mg, resa 68%). Il prodotto (Schema 35) si presenta come un solido bianco.

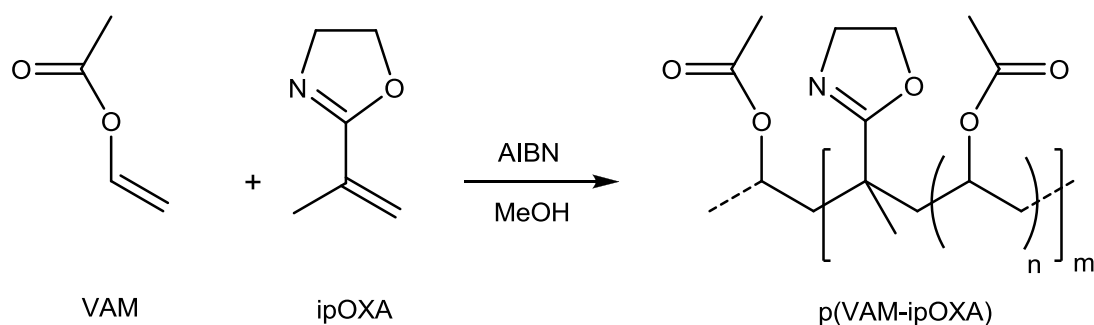


Schema 35: N¹,N⁶-bis(3-(allilossi)-2-idrossipropil)adipoidrazide (AGE-ADH).

¹H-NMR (D₂O, 200MHz) δ_H (ppm): 1.56 (m, 4H, CH₂ [C₃]); 2.20 (m, 4H, CH₂ [C₂]); 2.85 (m, 4H, CH₂ [C₄]); 3.51 (m, 4H, CH₂ [C₆]); 3.88 (m, 2H, CH [C₅]); 4.04 (m, 4H, CH₂ [C₇]); 5.22 e 5.35 (m, 2H ciascuno, CH₂=), 5.93 (m, 2H, CH=). ¹³C-NMR (D₂O, 50MHz) δ_C (ppm): 24.2, 24.4 e 24.5 (C₃); 32.9, 33.2 e 33.4 (C₂); 53.2 (C₄); 67.5 (C₅); 71.8 e 72.0 (C₆ e C₇); 118.2 (CH₂=); 133.9 (CH=); 175.5 (-CONH-).

6.3.6 ipOXA: purificazione dell'omopolimero p(ipOXA)

L'omopolimero dell'ipOXA, formato durante lo stoccaggio dell'ipOXA senza stabilizzanti, è stato separato dal monomero attraverso precipitazione con pentano. Dopo separazione per decantazione è stato purificato mediante successive solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in pentano. ¹H-NMR (CDCl₃, 200MHz) δ_H (ppm): 1.13 e 1.26 (CH₃); 1.77 e 1.89 (CH₂); 3.77 (NCH₂); 4.18 (OCH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz) δ_C (ppm): 18.2 e 20.0 (CH₃); 40.0 (C quaternario); 52.7 (CH₂); 54.0 (NCH₂); 67.0 (OCH₂); 172.8 (C=N). FT-IR (cm⁻¹): 3383(ff, larga); 2987(m) 1657(ff); 1483(d); 1449(d); 1385(d); 1352(d); 1197(m); 1133(f); 987(d); 958(d) 926(d).

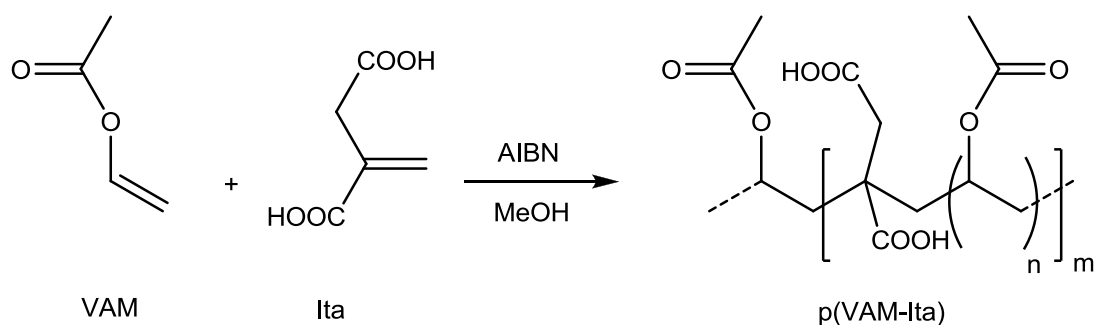
6.3.7 *p(VAM-ipOXA)*: copolimero vinilacetato-ipOXA

Schema 36: Sintesi in solvente organico del polimero tra VAM e ipOXA.

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti 2 mL (21.48 mmol) di VAM, 160 mg (1.43 mmol) di ipOXA, 10 mL di metanolo e 84 mg di AIBN secondo la sequenza riportata in Tabella 11. Tutte le aggiunte sono state effettuate in atmosfera di azoto, dopo aver abbassato la temperatura della soluzione mediante immersione in bagno di ghiaccio. Dopo 24 ore sotto agitazione magnetica la miscela è stata raffreddata ed è stato allontanato il solvente per distillazione a pressione ridotta. Il residuo solido è stato quindi purificato per successive solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in eptano. Infine il prodotto è stato seccato sotto vuoto (1.122 g, resa 56%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz): δ_{H} (ppm) 1.37 (CH_3 ipOXA); 1.77 (CH_2 catena); 2.01 (CH_3 VAM); 3.78 (NCH_2); 4.18 (OCH_2); 4.86 (CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz): δ_{C} (ppm) 21.0 (CH_3 VAM) 38.7, 39.1 e 39.9 (CH_2 catena); 54.4 (NCH_2 e C quaternario); 65.7, 66.3, 66.7, 67.0 e 67.9 (CH e OCH_2); 170.4 e 170.5 (C=O). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 2976(d), 1733(ff), 1654(d) 1437(d), 1374(m), 1239(ff), 1123(d), 1021(m), 947(d).

Tabella 11: Sintesi di *p(VAM-ipOXA)*, sequenza delle aggiunte.

| | VAM | ipOXA | Metanolo | AIBN |
|--------------|---------------|--------|----------|-------|
| Base | 0.6 mL | | 3 mL | 30 mg |
| | 3 ore a 70°C | | | |
| I Aggiunta | 1 mL | | 4 mL | 22 mg |
| | 5 ore a 70°C | | | |
| II Aggiunta | 0.4 mL | 160 mg | 3 mL | 21 mg |
| | 14 ore a 80°C | | | |
| III Aggiunta | | | | 12 mg |
| | 2 ore a 80°C | | | |

6.3.8 *p(VAM-Ita)*: copolimero vinilacetato - acido itaconico

Schema 37: Sintesi in solvente organico del polimero tra VAM e acido itaconico.

In una provetta SovirelTM con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti 2 mL (21.48 mmol) di VAM, 280 mg (1.43 mmol) di acido itaconico, 5 mL di metanolo e 46 mg di AIBN secondo la sequenza riportata in Tabella 12. Tutte le aggiunte sono state effettuate in atmosfera di azoto, dopo aver abbassato la temperatura della soluzione mediante immersione in bagno di ghiaccio. Dopo 5 ore e 30 minuti sotto agitazione magnetica dalla miscela è stato allontanato il solvente per distillazione a pressione ridotta ottenendo 1.816g (conversione 85%) di residuo solido. Dal prodotto è stata separata una prima frazione solubile in cloroformio costituita essenzialmente da PVAc omopolimero (1.183g, resa 55%). La frazione insolubile in CHCl₃ è stata purificata per precipitazione con pentano da una soluzione in metanolo e seccata sotto vuoto (0.634 g, resa 30%).

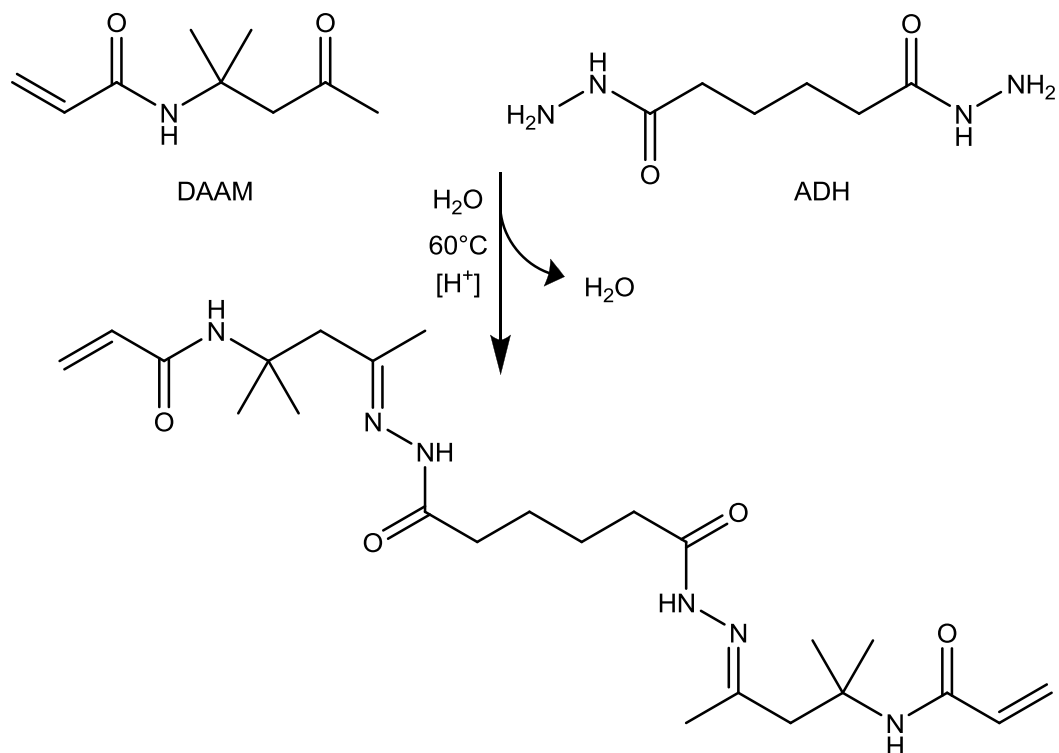
Tabella 12: Sintesi di p(VAM-Ita), sequenza delle aggiunte.

| | VAM | Acido Itaconico | Metanolo | AIBN |
|--------------|--------|-------------------------|----------|-------|
| Base | 0.5 mL | | 2 mL | 15 mg |
| | | <i>30 minuti a 80°C</i> | | |
| I Aggiunta | 0.5 mL | 90 mg | 1 mL | 11 mg |
| | | <i>1:30 ore a 80°C</i> | | |
| II Aggiunta | 0.5 mL | 90 mg | 1 mL | 10 mg |
| | | <i>1:30 ore a 80°C</i> | | |
| III Aggiunta | 0.5 mL | 100 mg | 1 mL | 10 mg |
| | | <i>2 ore a 90°C</i> | | |

L'attribuzione dei segnali NMR è stata eseguita confrontando quanto riportato in letteratura per poliesteri itaconici [103]. ¹H-NMR (CD₃OD 200MHz) δ_H (ppm): 1.85 (CH₂ catena); 2.02 (CH₃); 2.71 (CH₂-COOH); 4.8 (CH). ¹³C-NMR (CD₃OD, 50MHz) δ_C (ppm): 21.3 (CH₃); 40.4 (CH₂ catena); 45.9 (CH₂-COOH); 68.0, 68.5 e 69.7 (CH); 172.3 (C=O); 174.3

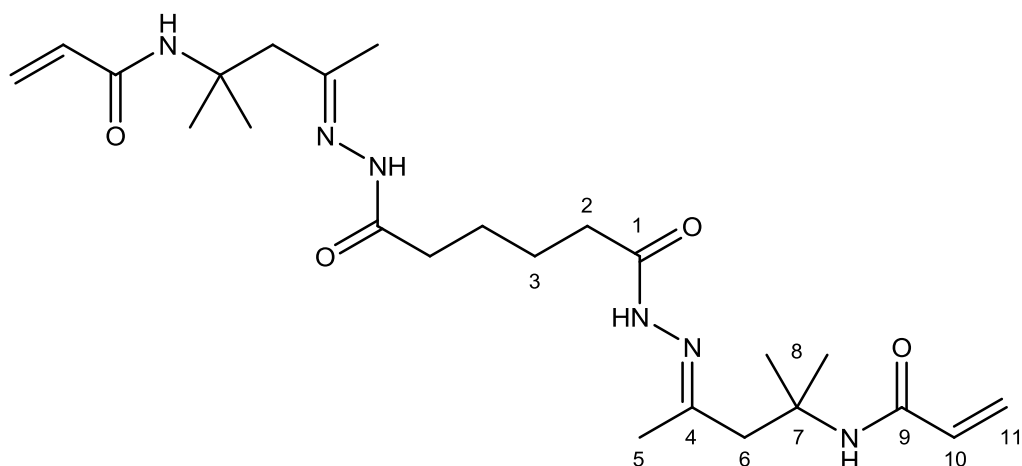
e 178.3 (COOH). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 3221(f, larga); 2614(d); 1739(ff); 1428(m); 1379(f); 1239(ff); 1118(d); 1025(m); 950(m).

6.3.9 DAAM-ADH: sintesi dell'addotto tra DAAM e ADH



Schema 38: Reazione tra DAAM e ADH.

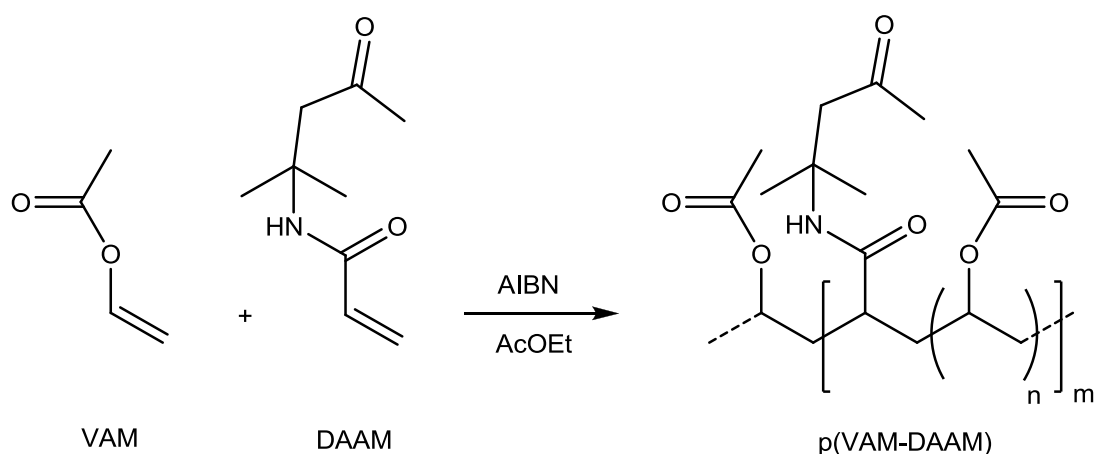
In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti 347 mg (2.03 mmol) di DAAM, 175 mg (0.99 mmol) di ADH e 5 mL di acqua. Il pH della soluzione è stato portato a 5 per aggiunta di alcune gocce di una soluzione di 0.1 M di HCl. La miscela è stata posta a reagire per 6 ore alla temperatura di 70°C . Durante il raffreddamento a temperatura ambiente precipita un solido bianco che è stato filtrato su buckner e lavato prima con acqua e poi con dietiletere. Infine il prodotto è stato asciugato sotto vuoto (423 mg, resa 90%). Il prodotto ottenuto (Schema 39) è una miscela delle due forme E e Z.



Schema 39: Addotto DAAM-ADH.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400MHz) δ_{H} (ppm): 1.28 (m, 12H, CH_3 [C_8]); 1.53 (m, 4H, CH_2 [C_3]); 1.78 e 1.86 (m, 6H, CH_3 [C_5]); 2.22 e 2.48 (m, 4H, CH_2 [C_2]); 2.65 e 2.85 (m, 4H, CH_2 [C_6]); 5.51 e 5.57 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 6.04 e 6.10 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 6.25 (m, 2H, $\text{CH}=$); 7.70 e 7.95 (m, 2H, NH); 9.91 e 10.13 (m, 2H, N-NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 17.6 e 17.9 (C_5); 24. e 25.0 (C_3); 27.2 (C_8); 32.1 e 33.7 (C_2); 46.4 e 46.8 (C_6); 52.7 (C_7); 124.5 ($\text{CH}_2=$); 132.7 ($\text{CH}=$); 149.8 e 155.2 (C=N); 164.3 (C_9); 168.6 e 174.5 (C_1). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 3391(d, larga); 3294(m); 2974(d); 1659(ff); 1624(m); 1548(f); 1245(d).

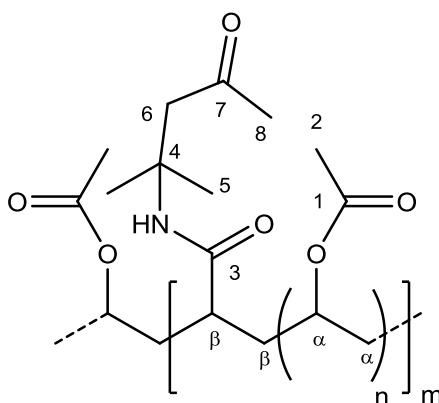
6.3.10 *p(VAM-DAAM)*: copolimero vinilacetato – diacetone acrilammide



Schema 40: Sintesi in solvente organico del polimero tra VAM e DAAM.

In una provetta SovirelTM con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti in atmosfera di azoto 35 mg di AIBN,

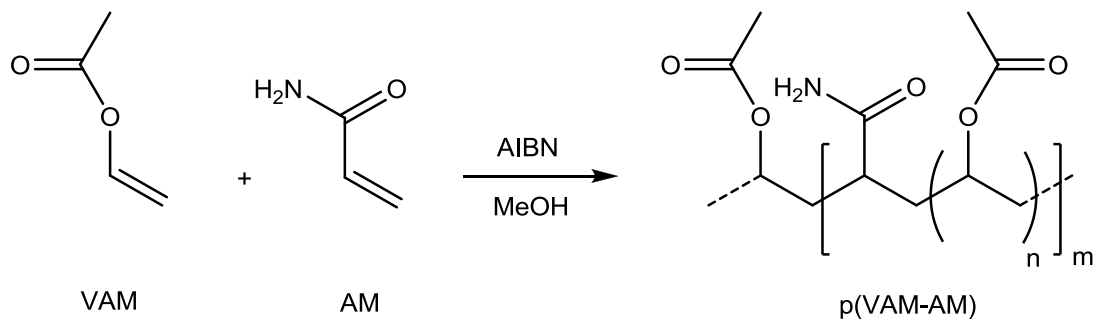
1 mL (10.74 mmol) di VAM, 150 mg (0.88 mmol) di DAAM e 5 mL di acetato di etile. La miscela è stata mantenuta per 6 ore a 70°C sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il residuo è stato purificato per successive solubilizzazioni in cloroformio e precipitazioni in pentano. Infine il prodotto (Schema 41) è stato seccato sotto vuoto (0.948 mg, resa 88%).



Schema 41: p(VAM-DAAM).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.37 (CH_3 [C_5]); 1.77 (CH_2 [α]); 2.01 (CH_3 [C_2]); 2.10 (CH [β] e CH_3 [C_8]); 2.93 (CH_2 [C_6]); 4.87 (CH [α]); 6.63 (NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz) δ_{C} (ppm): 21.0 (C_2); 27.4 (C_5); 31.8 (C_7); 39.2 (CH_2 [α , β] e CH [β]); 51.2 (C_6 e C_4); 66.7 e 67.9 (CH [α]); 170.4 (C_1); 173.7 (C_3); 208.0 (C_7). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 3379(d), 2973(d), 2877(d), 1740(ff), 1668(d), 1539(d), 1436(d), 1373(m), 1242(ff), 1123(d), 1022(m), 947(d).

6.3.11 p(VAM-AM): copolimero vinilacetato – acrilammide



Schema 42: Sintesi in solvente organico del polimero tra VAM e AM.

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica, sono introdotti in atmosfera di azoto 2 mL di acetato di vinile (1.868 g, 21.66 mmol), 0.85 mL di una soluzione acquosa al

20% di acrilammide, 5 mL di metanolo e 55 mg di AIBN, aggiungendo i diversi reattivi in fasi successive come riportato in Tabella 13. Tutte le aggiunte sono state effettuate in atmosfera di azoto dopo aver abbassato la temperatura della soluzione mediante immersione in bagno di ghiaccio. Dopo ogni aggiunta la soluzione è stata scaldata, in bagno termostato alla temperatura desiderata. Al termine della reazione il solvente è stato allontanato per distillazione a pressione ridotta (1.263 g, conversione 62%).

Tabella 13: Sintesi di p(VAM-AM), sequenza delle aggiunte.

| | VAM | AM | Metanolo | AIBN |
|-------------|--------------------------|--------|----------|-------|
| Base | 0.6 mL | | 2 mL | 15 mg |
| | <i>30 minuti a 70°C</i> | | | |
| I Aggiunta | 0.6 mL | 300 µL | 2 mL | 20 mg |
| | <i>90 minuti a 70°C</i> | | | |
| II Aggiunta | 0.8 mL | 550 µL | 1 mL | 20 mg |
| | <i>180 minuti a 70°C</i> | | | |
| | <i>120 minuti a 90°C</i> | | | |

Il solido ottenuto è stato sottoposto ad estrazione con cloroformio a temperatura ambiente ottenendo per decantazione due frazioni (A solubile e B insolubile). Ognuna delle due frazioni è stata purificata per successive solubilizzazioni in cloroformio (per la frazione A) o metanolo (per la frazione B) e riprecipitazioni in pentano. Infine entrambe le frazioni sono state caratterizzata mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$:

- Frazione A (818 mg; 65%): p(VAM) solubile in cloroformio, metanolo e DMSO. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz) δ_{H} (ppm): 1.77 (CH_2 VAM); 2.01 (CH_3 VAM); 4.86 (CH, VAM). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 2971(dd), 2923(dd), 1738(ff), 1682(d), 1435(d), 1382(m), 1240(ff), 1123(d), 1022(m).
- Frazione B (445 mg; 35%): p(VAM-AM) con rapporto VAM:AM di 1:1 determinato per $^1\text{H-NMR}$ in DMSO. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200MHz;) δ_{H} (ppm): 1.47 (CH_2 AM); 1.72 (CH_2 VAM); 1.94 (CH_3 VAM); 2.13 (CH AM); 4.74 (CH VAM); 6.81 e 7.21 (NH_2). FT-IR (cm^{-1}) in pasticca di KBr: 3450(f, larga), 3205(m, sp), 2936(m), 1739(ff), 1679(f), 1615(m, sp), 1441(m), 1373(f), 1241(ff), 1124(d), 1022(m), 946(d).

6.4 Reattività dei copolimeri sintetizzati

6.4.1 Modifica della formulazione della dispersione VAGE03

La dispersione VAGE03, prodotta presso lo stabilimento Vinavil, ha un secco del 52%, costituito al 90% dal copolimero p(VAM-AGE) e al 7% circa da PVOH, il restante 3% è costituito da additivi, coalescenti tamponi salini, ecc. Il copolimero, a sua volta, è una resina p(VAM-AGE) in rapporto peso su peso di 9 a 1 (12 a 1 in moli). 10 grammi di dispersione contengono quindi 4.1 mmol di gruppi epossidici. In Tabella 14 sono riportati i quantitativi di reagenti utilizzati per le varie modifiche, effettuate con l'aggiunta di attivatori nella formulaizone.

Tabella 14: Elenco delle modifiche sulla dispersione VAGE03.

| VAGE03 (g) | Modifica | PM ^a | N° g.f. ^b | q.tà | AGE:g.f. ^c |
|------------|------------------------------------|-----------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| 7.04 | Ac. Adipico | 146.1 | 2 | 202 mg | 0.96 |
| 5.06 | Ac. Benzoico | 122.1 | 1 | 241 mg | 0.95 |
| 7.46 | Ac. Citrico | 192.1 | 3 | 187 mg | 0.95 |
| 13.09 | Ac. Tartarico | 150.1 | 2 | 386 mg | 0.96 |
| 21.00 | Ac. Solforico | 98.1 | 2 | 5 mL ^d | 1.04 |
| 4.64 | ADH | 174.2 | 2 | 158 mg | 0.95 |
| 7.20 | AlCl ₃ | 133.3 | 1 | 1.4 g ^e | 1.00 |
| 10.54 | Benzaldeide | 106.1 | 1 | 830 mg | 1.81 |
| 20.92 | CH ₃ COONH ₄ | 77.1 | 1 | 1.13 g | 1.71 |
| 10.03 | Etilendiammina | 60.1 | 2 | 117 mg | 0.94 |
| 10.01 | Glicina | 75.1 | 2 | 855 mg | 1.00 |
| 3.17 | NaOH | 40.0 | 1 | 550 mg ^f | 0.96 |
| 3.60 | NH ₄ Cl | 53.5 | 1 | 81.2 mg | 1.03 |
| 10.10 | L-prolina | 115.1 | 2 | 931 mg | 0.95 |

Note: a) g/mol; b) Quantità di gruppi funzionali presenti sull'attivatore; c) Rapporto molare tra funzioni epossido e funzioni attivanti; d) Soluzione all'8%; e) Soluzione al 28%; f) Soluzione al 9%.

6.4.2 p(VAM-ipOXA): reattività con diacidi

In una provetta Sovirel™ è stata a temperatura ambiente una soluzione di copolimero p(VAM-ipOXA) in metanolo e successivamente è stato addizionato il diacido. Per ogni diacido testato [acido adipico, acido tartarico e il copolimero p(VAM-Ita)], le quantità riportate in Tabella 15. Dopo un'ora di agitazione a

temperatura ambiente, metà della miscela è stata prelevata e deposta su supporto di vetro, mentre l'altra metà di soluzione è stata mantenuta per 2 ore a 60°C prima della deposizione. Tutti i campioni sono stati lasciati filmare per 72 ore a temperatura ambiente per lenta evaporazione del solvente. Ogni campione è stato caratterizzato mediante spettroscopia FT-IR ed ^1H -NMR in CD_3OD .

Tabella 15: Quantità di reagenti e solventi utilizzati in ciascuna prova.

| Prova | p(VAM-ipOXA) | Ac. Adipico | Ac. Tartarico | p(VAM-Ita) | MeOH |
|-------|--------------|-------------|---------------|------------|------|
| A | 60 mg | | | | 3 mL |
| B | 90 mg | 4 mg | | | 3 mL |
| C | 90 mg | | 4 mg | | 3 mL |
| D | 89 mg | | | 16 mg | 3 mL |

6.4.3 *p(VAM-ipOXA): reattività con K-polymer*

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti 195 mg di K-polymer e 2.2 mL di acqua demineralizzata. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 60°C fino a completa solubilizzazione del K-polymer. Dopo aver portato il pH della soluzione a circa 3, per aggiunta di 0.6 mL di HCl 0.1M, sono stati addizionati 202 mg di p(VAM-ipOXA) e metanolo, fino a completa solubilizzazione del copolimero. La miscela è stata mantenuta in agitazione a 60°C per 5 giorni. Sono stati prelevati tre campioni di soluzione a 20, 40 e 120 ore, lasciandoli filmare su supporto di vetro per lenta evaporazione del solvente. I film ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR sul solido ed ^1H -NMR sulle frazioni solubili rispettivamente in CDCl_3 e D_2O .

6.4.4 *p(VAM-DAAM): reattività con ADH*

In una provetta Sovirel™ con tappo a vite e munita di ancorina magnetica sono stati introdotti 111 mg del copolimero p(VAM-DAAM), 10 mg di ADH, 2 mL di metanolo ed alcune gocce di acqua demineralizzata fino a completa solubilizzazione della diidrazide. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione magnetica temperatura ambiente per 24 ore. La soluzione è stata deposta su supporto di vetro e lasciata filmare per lenta evaporazione del solvente. Il film così ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia FT-IR sul

solido ed $^1\text{H-NMR}$ sulla frazione ancora solubile in CD_3OD . Il residuo dall'estrazione in metanolo deuterato è stato analizzato mediante FT-IR e spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 .

6.4.5 *p(VAM-AM)* con AlCl_3 e con Al(OH)_3

Per le prove di reattività con sali di alluminio è stato utilizzato un copolimero *p(VAM-AM)* con rapporto VAM:AM di 1:1. Per ogni prova è stata utilizzata una soluzione del copolimero in 1 mL di CD_3OD , preparata in provetta Sovirel™ per riscaldamento a 40°C il. Alle soluzioni così ottenute sono stati aggiunti, a temperatura ambiente, in un caso il tricloruro di alluminio (soluzione acquosa al 28%) e nell'altro l'idrossido di alluminio (in soluzione di acido acetico glaciale) secondo le quantità riportate in Tabella 16.

Tabella 16: Quantità di reagenti utilizzati in ciascuna prova.

| Prova | <i>p(VAM-AM)</i> | AlCl_3^{a} | $\text{Al(OH)}_3^{\text{b}}$ |
|-------|------------------|----------------------------|------------------------------|
| A | 50 mg | 16 μL | |
| B | 50 mg | | 32 μL |

Note: a) soluzione acquosa al 28%; b) soluzione in acido acetico glaciale, concentrazione dell'alluminio pari a 3.65 g/L.

Sulle soluzioni sono stati registrati spettri $^1\text{H-NMR}$ subito dopo l'aggiunta e dopo opportuni intervalli di tempo. Un ulteriore spettro è stato registrato dopo aver mantenuto la soluzione a 50°C per un totale di 16 ore. Infine le due miscele sono state deposte su vetro e lasciate filmare per 72 ore. I film ottenuti sono stati sottoposti ad estrazione in CD_3OD e la frazione solubile è stata caratterizzata mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$.

6.5 Bloccaggio del PVOH

6.5.1 PVOH con diisocianati

Per ogni prova è stata utilizzata una soluzione al 9% di PVOH in acqua demineralizzata, preparata in una provetta Sovirel™ scaldando a 80°C . Alla soluzione sono stati aggiunti, a temperatura ambiente, il diisocianato ed il butilacetato secondo le quantità riportate in Tabella 17. La miscela è stata mantenuta a temperatura ambiente per 24 ore sotto agitazione magnetica. Successivamente metà della miscela è

stata stesa su vetro lasciando evaporare il solvente a temperatura ambiente, mentre l'altra metà, dopo filmazione è stata scaldata in stufa a 80°C per 2 ore.

Tabella 17: Quantità di reagenti e solventi utilizzati in ciascuna prova.

| Prova | PVOH | H ₂ O | HMDI | AcOBu |
|-------|--------|------------------|--------|-------|
| A | 182 mg | 2 mL | 187 mg | 24 µL |
| B | 182 mg | 1.8 mL | 190 mg | - |
| C | 182 mg | 1.8 mL | 187 mg | 4 mL |

Sui film ottenuti è stata effettuata l'analisi ¹H-NMR quantitativa in DMSO-d₆, utilizzando PPh₃ come standard di riferimento, per valutare la frazione di PVOH ancora solubile presente nel campione.

6.5.2 PVOH con GABNA

Per ogni prova è stata utilizzata una soluzione al 3% di PVOH in acqua demineralizzata, preparata in una provetta Sovirel™ scaldando a 80°C. Alla soluzione sono stati aggiunti, a temperatura ambiente, il GABNA, l'acido acetico, l'acido cloridrico e l'AlCl₃ secondo le quantità riportate in Tabella 18. La miscela è stata mantenuta a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica per un'ora. Successivamente il solvente è stato allontanato secondo due modalità: rapida (per evaporazione a pressione ridotta) oppure lenta (lasciando filmare la miscela ambiente per 72 ore).

Sui film ottenuti è stata effettuata l'analisi quantitativa della frazione di PVOH ancora solubile in DMSO-d₆, mediante ¹H-NMR utilizzando PPh₃ come standard di riferimento.

Tabella 18: Quantità di reagenti e solventi utilizzati in ciascuna prova.

| Prova | PVOH | H ₂ O | GABNA | AlCl ₃ ^a | HCl | AcOH | pH ^b | Film ^c |
|-------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|
| A | 60 mg | 1.9 mL | 10 mg | | 17 µL | | 1-2 | L |
| B | 60 mg | 2 mL | 10 mg | 77 µL | | | 3 | R |
| C | 60 mg | 2 mL | 10 mg | 96 µL | | | 3 | L |
| D | 60 mg | 2 mL | | 74 µL | | | 3 | R |
| E | 60 mg | 2 mL | | 83 µL | | | 3 | L |
| F | 60 mg | 2 mL | | 167 µL | | | 3 | R |
| G | 60 mg | 2 mL | 10 mg | | | 17 µL | 3 | R |
| H | 60 mg | 1.9 mL | 10 mg | | | 23 µL | <4 | L |

Note: a) soluzione acquosa al 28%; b) misurato con cartina indicatrice; c) modalità di formazione del film polimerico: L=lenta, R=rapida.

6.5.3 Miscele di PVOH ed EVOH: ExA e ExB

Le due prove si differenziano per il tipo di EVOH utilizzato (rispettivamente EV-3 e EV-2). Per ogni prova è stata utilizzata una soluzione al 5% di PVOH ed EVOH in rapporto 1:1 in acqua demineralizzata, preparata in una provetta Sovirel™ mantenendo la miscela sotto agitazione magnetica ad 80°C per 4 ore. I polivinilalcoli e le quantità utilizzate sono riportati Tabella 19. In entrambe le prove, la miscela così ottenuta, è stata stesa su vetro lasciando evaporare l'acqua a temperatura ambiente. Un primo campione di film è stato analizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 . Il resto del film è stato posto in estrazione in acqua a temperatura ambiente. Sono state ottenute delle dispersioni da cui, per centrifugazione, sono state separate due frazioni: una soluzione ed un residuo insolubile. Entrambe le frazioni sono state asciugate per evaporazione dell'acqua a pressione ridotta e successivamente analizzate mediante $^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 .

Tabella 19: Quantità di reagenti e solventi utilizzati in ciascuna prova.

| Prova | PA88 | EV-2 | EV-3 | H ₂ O |
|-------|--------|--------|--------|------------------|
| ExA | 252 mg | | 250 mg | 9.51 g |
| ExB | 250 mg | 251 mg | | 9.52 g |

Bibliografia

1. Miller, R. B.; Wood handbook : wood as an engineering material. Madison, WI : USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. General technical report FPL; Cap. 9, 1-2.
2. Bandel, A. Incollare il legno, 2° Ed. Catas, Udine, 1998.
3. Marra, A. A. Technology of Wood Bonding – Principles in practice; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.
4. Trifirò F.; Forni L. *La Chimica e l'Industria* **2007**, 5, 112-7.
5. Loctite, Progettare con gli adesivi: una risorsa per ridurre i costi e migliorare il prodotto. 20-21/6/2000. Università degli Studi di Parma. Facoltà di Ingegneria
6. EN 301:1992. Adhesives, phenolic and aminoplastic, for load-bearing timber structures: Classification and performance requirements.
7. EN 204:2001. Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications.
8. EN 205:2003. Adhesives. Wood adhesives for non-structural applications. Determination of tensile shear strength of lap joints.
9. EN 14256:2007. Adhesives for non-structural wood applications. Test method and requirements for resistance to static load.
10. EN 14257:2006. Adhesives. Wood adhesives. Determination of tensile strength of lap joints at elevated temperature (WATT '91).
11. Cordeiro, C. F.; Petrocelli, F. P. Vinyl Acetate Polymers. In *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*; 3rd Ed. Mark, H. F., Ed. John Wiley & Sons: New York, 2004, Vol. 12, pp 416-451.
12. Blaikie, K. G.; Crozier, R. N. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1936**, 28, 1155-9.
13. Scheidemaudel, H. DE615995C (1935).
14. French, D. M. US2998400A (1961).

15. Reichard, W. E.; Olin, R. R. US2161934A (1939).
16. Frazier, R. B. CA356142A (1936).
17. Paffumi, S.; Fuso Nerini, I. WO2010149334 (2010).
18. Wohl A.; Mylo B. *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1912**, 45, 322-49.
19. Mylo B. *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1912**, 45, 645-51
20. Consortium fur Elektrochemische Industrie G.m.b.H. GB261406A (1927).
21. Consortium fur Elektrochemische Industrie G.m.b.H. GB285095A (1928).
22. Copelin, H. B. CA834228A (1970).
23. Società Italiana Resine S.I.R. GB1246399A (1971).
24. Sennewald, K.; Vogt, W.; Glaser, H. US3743607 (1973).
25. Nakada, Y.; Inaoka, S.; Fujioka, K. JP10017747A (1998).
26. Nakagome, S. US20010056153 (2001).
27. Nakagome, S. US2003220440A1 (2003).
28. Tillet, G.; Boutevin, B.; Ameduri, B. *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 191–217.
29. Arita, Y.; Kawamura, K.; Kanaida, K.; Yamada, S. US5990226 (1999).
30. Miranda, T. J.; Herman, H. R. US3208981A (1965).
31. Mader, A.; Schirò, A.; Brischetto, M.; Pizzo, B. *Progress in Organic Coatings* **2011**, 71 123–135.
32. <http://www.polyaziridine.com/pdf/pz-28-tech-datasheet.pdf> (ultimo accesso 15/12/2012), parte di PolyAziridine LLC <http://www.polyaziridine.com> (ultimo accesso 15/12/2012).
33. Qiao, L.; Easteal, A. J.; Bolt, C. J.; Coveny, P. K.; Franich, R. A. *Pigment & Resin Technology* **2000**, 29(3), 152-158.
34. Ferguson, C. J.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2003**, 44, 2607–2619.

35. Grigsby, W. J.; Ferguson, C. J.; Franich, R. A.; Russell, G. T. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2005**, 25, 127–137.
36. Lehman, N. C.; Rhein, S. W.; Anderson, J. US6872278B2 (2005).
37. Pantke, D.; Kirchmeyer, S.; Musch, R.; Panskus, K. US20070292683A1 (2007).
38. Becker, L. W. US4795585A (1989).
39. Suhua, W.; Baoshan, D.; Bokun, Z.; Kun X.; Shuxue, Y.; Ming, F. CN102363543 (2012).
40. Wang, Z.; Gao, B. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* **2010**, 330, 35–40.
41. Jakob, M.; Matz, V. US5545684 (1996).
42. Jakob, M. US6730718B1 (2004).
43. Brown, N. R.; Frazier, C. E. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2007**, 27, 547–553.
44. Brown, N. R.; Loferski, J. R.; Frazier, C. E. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2007**, 27, 554–561
45. Armour, W. B US3041301A (1962).
46. Amour, W. B.; Fass, R. A. US3300430A (1967).
47. Armour, W. B.; Goldberg, A. I.; Jasinski, V. US3563851A (1971).
48. California Air Resources Board – Fact Sheet: Airborne Toxic Control Measure (ATCM) to Reduce Formaldehyde Emissions from Composite Wood Products, <http://arb.ca.gov/toxics/compwood/factsheet.pdf> (May 2008).
49. EN 717-2:1994. Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Formaldehyde release by the gas analysis method
50. Jakob, M.; Prass, W. US20050032970A1 (2005).
51. Zecha, H.; Weissgerber, R. EP2000485A1 (2008).

52. Marten, F. L. Vinyl Alcohol Polymers. In *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*; 3rd Ed. Mark, H. F., Ed. John Wiley & Sons: New York, 2004, Vol. 8, pp 399-437.
53. Herrmann, W. O.; Haehnel, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 1658.
54. Hachnel, W.; Herrmann, W. O. DE450286 (1927).
55. Lu, F.; Eastal, A. F.; Edmonds, N. R. *Pigment & Resin Technology* **2011**, 40, 161-168.
56. Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A.P. *Materials Science and Engineering C* **2008**, 28, 539-548.
57. Ringwald, R. M. GB795775A (1958).
58. Shokal, E. C.; Creek, W.; Devlin, P. A. US2839514A (1958).
59. Du Pont GB722258A (1955).
60. Pascal, I. US3132121 (1964).
61. Vandenberg, E. J. US3065213A (1962).
62. Matsumoto, A.; Iwanami, K.; Oiwa, M. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1980**, 18(3), 211-18.
63. Oh, S. J.; Kinney, D. R.; Wang, W.; Rinaldi, P. L. *Macromolecules* **2002**, 35, 2602-2607.
64. Egret, H.; Dimonie, V. L.; Sudol, E. D.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 82(7), 1739-1747.
65. Tamami, B.; Ghazi, I.; Mahdavi, H. *Synthetic Communications* **2002**, 32(24), 3725-3731.
66. Miyamoto, M.; Sano, Y.; Kimura, Y.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1985**, 18(9), 1641-1648.
67. Tomalia, D. A. CA888286A (1971).
68. Thill, B. P. US3758629A (1973).
69. Frump, J. A. *Chemical Reviews* **1971**, 71(5), 483-505.
70. Vasta, J. A. US368289A (1983).
71. Purcell R. F. US3248397A (1966).

72. Sugiura, S.; Mori, Y.; Yoshida, M.; Oshiumi, R. JP59221306A (1984).
73. Vasta, J. A. US4147674A (1979).
74. <http://www.shokubai.co.jp/en/products/functionality/epocr os.html> (ultimo accesso 12/12/2012), parte di Nippon Shokubai <http://www.shokubai.co.jp/en/> (ultimo accesso 12/12/2012).
75. Elliot, M. C.; Kruiswijk, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3157–3166.
76. Kagiya, T.; Matsuda, T. *Polymer J.* **1972**, 3(3), 307-314 .
77. Zhang, N.; Huber, S.; Schulz, A.; Luxenhofer, R.; Jordan, R. *Macromolecules* **2009**, 42, 2215-2221.
78. Coleman, L. E.; Bork, J. F.; Wyman, D. P.; Hoke, D. I. *Journal of Polymer Science, Part A General Papers* **1965**, 3(4), 1601-7.
79. Coleman, L. E. US3277056A (1966).
80. Nakayama, Y. *Progress in Organic Coatings* **1997**, 31, 105-112.
81. Koukiotis, C.; Sideridou, I. D. *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69, 504–509.
82. Ikeda, N.; Ri, T.; Mizota, K.; Shimazaki, S. JP2011137088A (2011).
83. Ganapathiappan, S.; Tom, H. S.; Ng H. T. WO2011022001A1 (2011).
84. Zanetta, T.; Chiozza, F.; Cappellini, L.; Bonalumi, A. WO2011121568A2 (2011).
85. Zhang, J.; Yang, M.; Zhu, Y.; Yang, H. *Polym. Int.* **2006**, 55, 951–960.
86. Chen, Y.; Zhang, Y.; Hu, X. *Zhongguo Jiaonijianji* **2012**, 21(1), 821-824.
87. Palla, G.; Predieri, G.; Domiano, P.; Vignali, C.; Turner, W. *Tetrahedron* **1986**, 42(13), 3649-54.
88. Kessel, N.; Illsley, D. R.; Keddie, J. L. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, 5(3), 285–297.

89. Taylor, L. D.; Kolesinski, H. S.; Rickter, D. O.; Grasshoff, J. M.; DeMember, J. R. *Macromolecules* **1983**, 16(10), 1561-3.
90. Mukherjee M.; Chatterjee, S. K. *Macromolecules* **1998**, 31(24), 8455-8462.
91. Brar, A. S.; Charan, S. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 109.
92. http://echa.europa.eu/documents/10162/13585/pr_10_05_acrylamide_20100330_en.pdf (ultimo accesso 2/12/2012), parte di ECHA (European Chemicals Agency). <http://echa.europa.eu/> (ultimo accesso 2/12/2012).
93. Aratani, I.; Fukumoto, T. WO2012043102A1 (2012).
94. Polizzotti, D. M.; Khwaja, A. R. WO2011075382A2 (2011).
95. Park, S. J.; Lee, J. R. KR20060075775(A) (2006).
96. Salvini, A.; Saija, L. M.; Finocchiaro, S.; Gianni, G.; Giannelli, C.; Tondi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114(6), 3841-3854.
97. Van der Velden, G.; Beulen, J. *Macromolecules* **1982**, 15(4), 1071-1075.
98. Bruch, M. D. *Macromolecules* **1988**, 21(9), 2707-2713.
99. Cheng, H.N.; Lee, G.H. *Macromolecules*, **1988**, 21(11), 1988, 3164-3170.
100. Moritani, T.; Fujiwara, Y. *Macromolecules* **1977**, 10(3), 532-535.
101. Moritani, T.; Iwasaki, H. *Macromolecules* **1978**, 11(6), 1251-1259.
102. Harwood, M. L.; Moody, C. J. *Experimental Organic Chemistry*; Blackwell Science: Oxford, 1989, p. 461.
103. Cowie, J. M. G. *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 2331-2343.